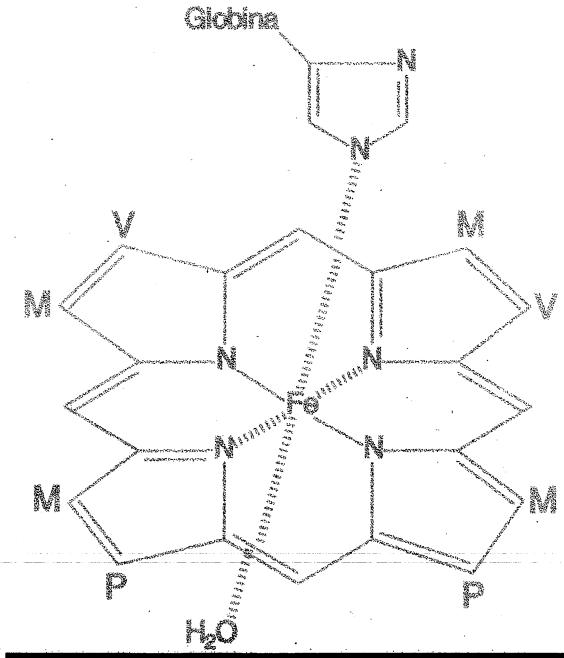


La presente obra es un manual escrito para servir de texto en la enseñanza universitaria de la Química de los Alimentos, además de un libro de consulta.

La línea conceptual de esta obra consiste en estudiar los alimentos por grupos coherentes y, en cada grupo, considerar sus componentes fundamentales y los cambios que suceden en ellos durante los procesos industriales, en el almacenamiento y en su deterioro, analizando las causas de las modificaciones favorables y desfavorables y los remedios para éstas últimas.

A lo largo de sus páginas, se ha potenciado el aspecto didáctico de todos sus contenidos, con conceptos diversos que se relacionan entre sí en una tupida red de referencias, por lo que, para facilitar la asociación de las ideas dispersas, el texto está dividido en apartados y subapartados, con un completo conjunto de cuadros, gráficos, figuras, esquemas y un índice de materias que ayuda a localizar rápidamente las referencias internas.

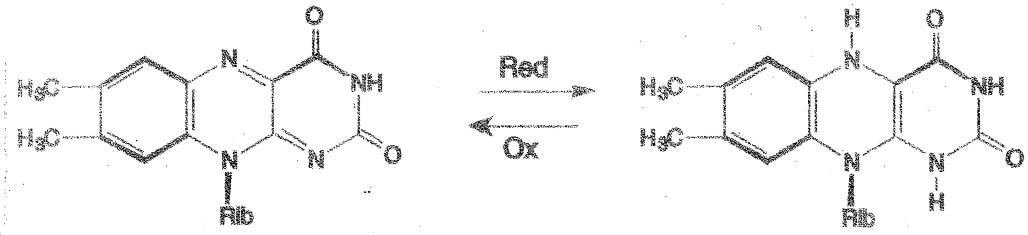
El profesor D. Eduardo Primo Yúfera es Catedrático Emérito de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de la Universidad Politécnica de Valencia, Director del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos y Vicepresidente de la Unión de Ciencia Internacional y Tecnología de los Alimentos (IUFOST).

y/684/.364.1Y

Química de los alimentos

1

3321
577
→664
PRI



Eduardo Primo Yúfera

Química de los alimentos

EDITORIAL SINTESIS

5845

QUÍMICA DE LOS ALIMENTOS

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

PROYECTO EDITORIAL
CIENCIAS QUÍMICAS

Director:
Guillermo Calleja Pardo

COLECCIÓN:

Tecnología Bioquímica y de los Alimentos
Director: José Aguado Alonso

QUÍMICA DE LOS ALIMENTOS

510-48
5845
5321

Eduardo Primo Yúfera

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

EDITORIAL
SINTESIS

Primera reimpresión: noviembre, 1998

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S.A.

© Eduardo Primo Yúfera

© EDITORIAL SÍNTESIS, S.A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98
http://www.sintesis.com

Depósito Legal: M. 39.584-1998
ISBN: 84-7738-451-7

Impreso en España - Printed in Spain

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 356
SAN RAFAEL - MENDOZA

ÍNDICE

Prólogo 13

1. CONCEPTOS GENERALES 15
1.1. Composición química del cuerpo humano y de los alimentos 16
1.2. Análisis global de los alimentos 17
1.3. Las necesidades calóricas 19
1.4. El aporte calórico de los alimentos 20
1.5. Balance energético 22
1.6. El papel de los hidratos de carbono de los alimentos 22
1.7. El papel de las grasas de los alimentos 23
1.8. El colesterol 24
1.9. El papel de las proteínas en los alimentos 25
1.9.1. Destino de las proteínas de los alimentos 25
1.9.2. Digestión, absorción y metabolismo de las proteínas 25
1.9.3. Necesidades de proteínas de la dieta 26
1.9.4. Calidad de las proteínas 28
1.9.5. Aminoácidos y calidad 30
1.9.6. Complementación de proteínas 37
Apéndice: el problema de la alimentación calórica y proteica de la población mundial 39
Resumen 40

2. VITAMINAS Y MINERALES 43
2.1. Conceptos generales sobre vitaminas. Un poco de historia 44
2.2. Las vitaminas hidrosolubles 45
2.2.1. La vitamina C (ácido ascórbico) 45
2.2.2. Vitamina B_1 (Tiamina, Aneurina) 48
2.2.3. Vitamina B_2 (Riboflavina, lactoflavina) 49
2.2.4. La Niacina (Nicotinamida, factor PP) 51
2.2.5. La vitamina B_6 (piridoxina, piridoxal, piridoxamina) 52
2.2.6. La vitamina B_{12} (cobalamina) y el ácido fólico (folacina) 53
2.2.7. Vitaminas necesarias para el metabolismo normal, que no son causa de problemas nutricionales para el hombre 55
2.3. Las vitaminas liposolubles 56
2.3.1. La vitamina A (retinol, retinal, ácido retinoico, axeroftol) 57
2.3.2. Vitamina D (calciferol) 60
2.3.3. Vitamina E (tocoferol) 62
2.3.4. La vitamina K (fitoquinona, menoquinona) 63
2.4. Conceptos generales sobre los nutrientes minerales 64
2.5. Los nutrientes minerales mayoritarios 64
2.5.1. El calcio 64
2.5.2. El fósforo 65

2.5.3. El magnesio ... 65
2.5.4. Sodio y cloruro ... 65
2.5.5. El potasio ... 65
2.5.6. El azufre ... 66
2.6. Los nutrientes minerales minoritarios (oligoelementos, microelementos, elementos traza) ... 66
2.6.1. El hierro ... 66
2.6.2. El flúor ... 67
2.6.3. El iodo ... 68
2.6.4. Oligoelementos que son cofactores de enzimas diversas ... 68
2.6.5. Oligoelementos más escasos, que también son cofactores (Mn, Mo y Co). 69
2.6.6. Oligoelementos considerados esenciales cuyo mecanismo de acción es poco conocido ... 70
2.6.7. Elementos tóxicos que dan síntomas carenciales en experiencias con animales ... 71
Resumen ... 72

3. CEREALES ... 73
3.1. Ideas generales ... 74
3.2. Estructura y composición general de los cereales ... 75
3.3. Componentes principales de los cereales ... 76
3.3.1. Hidratos de carbono en los cereales ... 76
3.3.2. Proteínas en los cereales ... 77
3.3.3. Lípidos de los cereales ... 79
3.3.4. Vitaminas y minerales en los cereales ... 80
3.4. El trigo; harina; panificación ... 81
3.4.1. Los productos de la molturación del trigo ... 82
3.4.2. Composición de los productos de la molienda del trigo ... 82
3.4.3. Valor nutritivo de la harina de trigo ... 83
3.4.4. Enriquecimiento de la harina de trigo ... 85
3.4.5. La panificación ... 85
3.4.6. Medidas de la calidad panadera de la harina de trigo ... 90
3.4.7. Aditivos usados para mejorar y normalizar las características de panificación de la harina de trigo ... 92
3.4.8. Endurecimiento del pan ... 94
3.4.9. Otros productos de la harina de trigo ... 95
3.5. El arroz y los productos de su molienda ... 95
3.5.1. Composición química y valor nutritivo de los productos de la molienda del arroz ... 97
3.5.2. Enriquecimiento del arroz. El sancochado ... 101
3.5.3. Aprovechamiento de los subproductos de la elaboración del arroz ... 103
3.6. El maíz ... 108
3.6.1. Productos de la molturación del maíz ... 110
3.6.2. El aceite de germen de maíz ... 112
3.7. El almidón ... 113
3.7.1. Propiedades de los constituyentes del almidón ... 114

3.7.2. El almidón en los procesos industriales ... 114
3.7.3. Utilización de almidones para la elaboración de alimentos. Almidones modificados. ... 116
3.7.4. Productos de hidrólisis del almidón: dextrinas, jarabes de glucosa y glucosa cristalizada ... 123
3.8. Otros cereales ... 124
3.8.1. El malteado de la cebada y la fabricación de la cerveza ... 125
3.8.2. El pan de centeno (Secale cereale) ... 128
Resumen ... 129

4. QUÍMICA Y BIOQUÍMICA DE LAS HORTALIZAS ... 131
4.1. Consideraciones generales ... 132
4.2. Componentes principales de las hortalizas ... 134
4.3. Hidratos de carbono en las hortalizas; aspectos importantes relacionados con su elaboración industrial ... 137
4.3.1. Legumbres ... 137
4.3.2. Tomate ... 139
4.3.3. Patata ... 139
4.3.4. Cebollas ... 141
4.3.5. Alcachofas ... 141
4.3.6. Espárragos ... 142
4.3.7. Fermentación láctica de los azúcares del pepino, de la col y de otras hortalizas ... 142
4.3.8. El control de la respiración celular en las hortalizas frescas envasadas ... 143
4.4. Los ácidos orgánicos y la calidad de las hortalizas ... 144
4.5. Las proteínas y aminoácidos de las hortalizas ... 145
4.6. Compuestos grasos en las hortalizas ... 145
4.7. Colorantes en hortalizas ... 146
4.7.1. Las alteraciones de la clorofila en las hortalizas ... 146
4.7.3. Carotenoides en las hortalizas ... 148
4.7.4. Los antocianos en las hortalizas. Otros colorantes ... 148
4.8. Vitaminas en las hortalizas ... 151
4.9. Elementos minerales en las hortalizas ... 152
4.10. Los aromas de las hortalizas ... 153
4.11. Compuestos nocivos en las hortalizas ... 160
Resumen ... 161

5. OLEAGINOSAS. GRASAS ANIMALES. GRASAS PLÁSTICAS ... 163
5.1. Aspectos generales de las oleaginosas ... 164
5.2. Componentes de las grasas ... 165
5.2.1. Los ácidos grasos ... 165
5.2.2. Distribución de los ácidos grasos en las posiciones alfa y beta de la glicerina. 168
5.2.3. Los fosfolípidos ... 170
5.2.4. El residuo insaponificable ... 170
5.3. Valores nutritivos de los aceites ... 171
5.3.1. Los ácidos grasos esenciales ... 171

5.3.2. Los tocoferoles (vitamina E) ... 171
5.4. Características fisicoquímicas de las grasas ... 174
5.5. La aceituna ... 178
5.5.1. Estructura y composición ... 178
5.5.2. Factores fisicoquímicos en el proceso de extracción del aceite de oliva ... 178
5.5.3. El aceite de orujo y otros subproductos ... 181
5.6. Semillas oleaginosas y sus aceites ... 182
5.6.1. Componentes de las oleaginosas. Valor nutritivo ... 183
5.6.2. Componentes tóxicos naturales o contaminantes en las oleaginosas ... 183
5.7. Aspectos químicos de los procesos industriales de extracción, refinación e hidrogenación de aceites ... 184
5.7.1. Extracción ... 185
5.7.2. Refinación de los aceites ... 186
5.7.3. Hidrogenación de los aceites ... 193
5.8. Alteraciones de las grasas ... 195
5.8.1. Alteraciones enzimáticas ... 195
5.8.2. Enranciamiento químico ... 198
5.8.3. Efectos nocivos de las grasas oxidadas ... 201
5.8.4. Determinación analítica del enranciamiento ... 202
5.8.5. La reversión del aroma ... 203
5.8.6. Polimerización térmica. La fritura ... 204
5.8.7. Pruebas de estabilidad de las grasas ... 204
5.8.8. Los antioxidantes ... 205
5.9. Las proteínas de semillas oleaginosas. Aprovechamiento de las harinas residuales de la extracción de aceites ... 209
5.9.1. Preparados proteicos de soja ... 210
5.9.2. Valor nutritivo de las proteínas de soja ... 211
5.10. Apéndice a las proteínas de oleaginosas: proteínas microbianas ... 213
5.10.1. Obtención de proteínas de levadura sobre sustratos de n-alcanos ... 213
5.10.2. Levaduras sobre sustratos de metanol y etanol ... 215
5.10.3. Levaduras sobre sustratos de residuos industriales ... 215
5.10.4. Proteínas de bacterias, hongos y algas ... 217
5.11. Grasas plásticas ... 218
5.11.1. Los sebos ... 219
5.11.2. La manteca de cerdo ... 219
5.11.3. Grasas para la pastelería y panadería (shortenings) ... 220
5.11.4. Transesterificación para mejorar las propiedades de las grasas sólidas (ver apartado 5.7.2.f) ... 221
5.11.5. Mantequilla ... 222
5.11.6. Margarinas ... 224
Resumen ... 226

6. CÍTRICOS Y DERIVADOS ... 229
6.1. Los frutos cítricos y sus derivados ... 230
6.1.1. Partes del fruto ... 230
6.1.2. Componentes principales del zumo, albedo, flavedo y semillas ... 231

6.2. Los sólidos solubles del zumo: azúcares y ácidos ... 234
6.2.1. Azúcares de los cítricos ... 234
6.2.2. Ácidos de los cítricos ... 234
6.2.3. Variaciones en la maduración ... 235
6.2.4. Los grados Brix y el índice de madurez ... 235
6.3. Pectinas y sólidos en suspensión ... 237
6.3.1. Tipos de pectinas ... 238
6.3.2. Enzimas pectolíticos ... 239
6.3.3. Influencia de la pectinesterasa en la calidad del zumo ... 240
6.3.4. Valoración de la pectinesterasa ... 243
6.3.5. Obtención y aplicaciones de las pectinas ... 243
6.4. Las vitaminas de los cítricos ... 245
6.4.1. Vitamina C ... 245
6.4.2. Otras vitaminas ... 246
6.5. Los colorantes de los cítricos ... 246
6.5.1. Carotenoides ... 248
6.5.2. Actividad de la vitamina A ... 253
6.5.3. El color del zumo. Carotenoides para mejorar el color ... 253
6.5.4. Antocianos ... 254
6.6. Flavonoides y limonoides ... 254
6.6.1. Flavonoides ... 256
6.6.2. Los flavonoides en la nutrición ... 257
6.6.3. La limonina ... 258
6.7. Componentes aromáticos ... 259
6.7.1. Composición de las fracciones aromáticas de naranja ... 260
6.7.2. Índices de calidad del aceite esencial y de la esencia de naranja ... 266
6.7.3. Aceites esenciales de limón, pomelo, mandarina y lima ... 268
6.8. Grasas y ceras ... 268
6.8.1. Grasas de las semillas ... 268
6.8.2. Ceras de la piel ... 270
6.8.3. Lípidos del zumo ... 270
6.9. Componentes nitrogenados ... 270
6.9.1. En zumos ... 270
6.9.2. En semillas y corteza. Piensos ... 271
6.10. Los minerales en los cítricos ... 272
6.11. Alteraciones y adulteraciones del zumo de naranja ... 273
6.11.1. Alteraciones ... 273
6.11.2. Adulteraciones ... 274
Resumen ... 275

7. LA UVA Y SUS DERIVADOS ... 277
7.1. Aspectos generales ... 278
7.2. Partes de la uva; principales componentes ... 278
7.3. Componentes de la uva y del zumo ... 280
7.3.1. Azúcares y ácidos ... 280
7.3.2. Pectinas ... 282

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

7.3.3. Vitaminas en la uva ... 282
7.3.4. Elementos minerales en la uva ... 283
7.3.5. Los colorantes de la uva ... 283
7.3.6. Otros componentes fenólicos ... 288
7.3.7. Compuestos nitrogenados de la uva ... 291
7.3.8. Los lípidos de la uva ... 291
7.3.9. Los aromas de la uva ... 292
7.4. El proceso de fabricación de zumo natural de uva ... 294
7.4.1. Trituración y prensado ... 295
7.4.2. Pasterización ... 297
7.4.3. Métodos de almacenamiento ... 297
7.5. El vino ... 306
7.5.1. La fermentación del mosto de uva ... 307
7.5.2. Productos secundarios de la fermentación ... 308
7.5.3. Cambios en los azúcares, los ácidos y las pectinas ... 309
7.5.4. El envejecimiento del vino. La fermentación maloláctica y otros cambios. 310
7.5.5. Otros componentes del vino y sus alteraciones ... 311
7.5.6. Aditivos conservadores para vinos ... 313
Resumen ... 314

8. OTRAS FRUTAS ... 315
8.1. Aspectos generales ... 316
8.2. Componentes de las frutas ... 316
8.2.1. Los azúcares de las frutas ... 317
8.2.2. Polisacáridos en las frutas ... 317
8.2.3. Ácidos en las frutas ... 317
8.2.4. Otros compuestos fenólicos ... 319
8.2.5. Lípidos de las frutas ... 320
8.2.6. Colorantes de las frutas ... 321
8.2.7. Vitaminas de las frutas ... 325
8.2.8. Aromas de las frutas ... 326
8.2.9. Compuestos nitrogenados en las frutas ... 329
8.3. Metabolismo de las frutas después de la recolección ... 330
8.3.1. La respiración ... 331
8.3.2. Cambios durante la maduración y el climaterio ... 332
8.3.3. El almacenamiento post-recolección en cámaras con atmósfera controlada. 335
8.4. Alteraciones producidas en las frutas, durante los procesos industriales y durante el almacenamiento de los productos elaborados ... 336
8.4.1. Pardeamiento enzimático ... 336
8.4.2. Pardeamiento no enzimático ... 337
8.4.3. Alteraciones de las antocianinas ... 340
8.4.4. Pérdidas de vitaminas ... 341
Resumen ... 341

9. LA LECHE Y LOS PRODUCTOS LÁCTEOS ... 343
9.1. Aspectos generales ... 344

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO
BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

9.2. Los azúcares de la leche ... 345
9.3. Lípidos de la leche ... 346
9.4. Proteínas de la leche ... 348
9.4.1. La caseína ... 348
9.5. Sales en la leche ... 353
9.6 Vitaminas en la leche ... 353
9.7. Los productos lácteos ... 354
9.7.1. Leche pasterizada o esterilizada ... 355
9.7.2. Leche homogeneizada ... 356
9.7.3. Leches concentradas o evaporadas ... 356
9.7.4. Leche en polvo ... 356
9.7.5. El yogur (yoghurt) y los productos análogos ... 357
9.7.6. Los quesos ... 357
9.7.7. Subproductos de las industrias lácteas utilizados en otras alimentarias y no alimentarias ... 359
Resumen ... 364

10. PRODUCTOS CÁRNICOS ... 365
10.1. Aspectos generales ... 366
10.2. La estructura del músculo ... 366
10.3. El sistema contráctil de la célula muscular y el mecanismo de la contracción ... 366
10.3.1. El filamento grueso ... 369
10.3.2. El filamento delgado ... 369
10.3.3. La contracción muscular ... 369
10.4. Componentes del sarcoplasma ... 371
10.4.1. La mioglobina ... 371
10.4.2. Péptidos y aminoácidos en el sarcoplasma ... 373
10.5. El tejido conjuntivo del músculo ... 374
10.6. Componentes nutritivos de la carne ... 375
10.6.1. Proteínas ... 375
10.6.2. Las grasas de la carne ... 376
10.6.3. Vitaminas y minerales ... 376
10.7. Cambios post-mortem de la carne y su influencia en la calidad ... 377
10.7.1. La rigidez cadavérica ... 378
10.7.2. La maduración ... 379
10.7.3. Atributos de calidad ... 379
10.8. Procesos de elaboración de productos cárnicos. El curado ... 380
Resumen ... 382

11. LOS PESCADOS ... 385
11.1. Aspectos generales ... 386
11.2. Componentes fundamentales de los pescados ... 388
11.2.1. Las proteínas del pescado ... 388
11.2.2. Las grasas del pescado ... 389
11.2.3. Otros componentes de los pescados ... 391
11.3. Textura ... 394

11.4. Alteraciones del pescado 395
11.5. Derivados proteicos de pescado 397
Resumen 398

12. HUEVOS 401
12.1. Introducción 402
12.2. Composición y valor nutritivo del huevo 402
12.2.1. Partes del huevo 402
12.2.2. La cáscara 402
12.2.3. La clara del huevo 402
12.2.4. La yema del huevo 403
12.2.5. Valores nutritivos 404
12.3. Características de calidad 406
12.4. Propiedades funcionales 406
12.5. Derivados industriales del huevo 406
Resumen 407

13. ADITIVOS 409
13.1. Introducción 410
13.2. Aditivos que mejoran las propiedades organolépticas 412
13.2.1. Edulcorantes 412
13.2.2. Aromatizantes y saborizantes 415
13.2.3. Colorantes 421
13.2.4. Acidulantes 424
13.2.5. Blanqueadores 425
13.3. Aditivos mejorantes de la estabilidad microbiológica y química 425
13.3.1. Conservadores 426
13.3.2. Antioxidantes 430
13.3.3. Secuestradores 432
13.4. Aditivos para mejorar o mantener la textura adecuada de los alimentos 433
13.4.1. Espesantes y gelificantes (hidrocoloides) 433
13.4.2. Emulgentes 433
13.4.3. Humectantes 438
13.4.4. Antiaglomerantes 439
13.4.5. Sales que mejoran la textura de alimentos procesados 440
13.4.6. Mejorantes de la estructura del pan 440
13.5. Productos auxiliares para algunos procesos de elaboración de alimentos 442
13.5.1. Enzimas 442
13.5.2. Clarificantes 445
13.5.3. "Levaduras químicas" (Backing powders) o gasificantes de masa (leavening agents) 445
13.5.4. Otros productos auxiliares 446
Resumen 447

ALGUNAS PUBLICACIONES COMPLEMENTARIAS 449

ÍNDICE DE MATERIAS 451

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

PRÓLOGO

Este es un libro pensado para servir de texto en la enseñanza universitaria de la Química de los alimentos; pero, además, es un libro de consulta, un libro para guardar, porque contiene tablas, figuras y, en conjunto, centenares de datos que un tecnólogo de alimentos ha de buscar, a lo largo de su vida profesional, y no puede conservar en su memoria.

Con el mismo fin, una serie de cuadros contienen las estructuras moleculares de los principales compuestos que están en los alimentos (colorantes, aromas, azúcares o aminoácidos insólitos, etc.).

Es evidente que, al estudiar este texto, los alumnos deben prescindir de todo almacenamiento memorístico. Las tablas y los cuadros están para contemplarlos atentamente, encontrar relaciones entre sus datos, considerar las partes significativas de las estructuras orgánicas, comparar los datos con la letra del texto y reforzar las ideas adquiridas. En ningún caso vale la pena el esfuerzo de integrar en la memoria los detalles de estructuras moleculares complejas, o datos de composición; la memoria del científico ha de ser muy selectiva y ha de tener un alto índice de rechazo para datos no esenciales. Lo importante es adquirir ideas y conceptos y la mentalidad adecuada para resolver problemas sobre la base de los conocimientos adquiridos.

Para entender este libro son necesarios conocimientos previos de Química Orgánica y de Bioquímica: las funciones orgánicas y sus propiedades; los productos orgánicos naturales (azúcares, lípidos, proteínas, antocianos, carotenoides, flavonoides, etc.); ideas claras sobre las enzimas y las actividades enzimáticas, y lo fundamental de los ciclos metabólicos. Sin tener esta amplia base no se puede penetrar en la química de los alimentos, que es muy compleja y comprende cambios bioquímicos o puramente químicos. Para obtener esta base adecuada y necesaria he escrito anteriormente, un texto: Química Orgánica Básica y Aplicada, en cuyo primer tomo se estudian las funciones y en el segundo los productos naturales; estos suelen descuidarse en los estudios universitarios, pero son indispensables para introducirse en la química de los alimentos.

Para los que no hayan estudiado nutrología, en el texto de química de los alimentos, se han incluido dos capítulos iniciales, en los que se resumen los conocimientos sobre nutrición que se manejan en los capítulos siguientes; un capítulo final trata de los aditivos.

La línea conceptual del libro consiste en estudiar los alimentos por grupos coherentes y, en cada grupo, considerar sus componentes fundamentales, y los cambios que suceden en ellos durante los procesos industriales, en el almacenamiento y en su deterioro, analizando las causas de los cambios favorables y desfavorables y los remedios para estos últimos. Lo importante es adquirir ideas claras, en esta línea, que permitirán al lector analizar y resolver los problemas tecnológicos que se le presenten en su actividad industrial.

Aunque éste no es un texto de tecnología, en muchos casos se describen brevemente los procesos industriales como base para el conocimiento de los cambios químicos y bioquímicos que suceden en ellos.

Hay cuestiones (como la química y tecnología de los aromas, el pardeamiento de Maillard, la inestabilidad de los antocianos, la acción de las fenoloxidasas, etc.) que afectan a varios grupos de alimentos. En el texto, estos problemas se tratan a fondo en uno de los capítulos, allí donde se considera más significativo y en los demás pertinentes se alude a ellos, con una llamada. De este modo

se evitan repeticiones innecesarias, pero el lector debe entender que estos conceptos abarcan un campo que sobrepasa los límites de un capítulo o un grupo de alimentos.

En el libro, conceptos de diversos capítulos se relacionan entre sí en una tupida red de referencias; para facilitar la asociación de las ideas dispersas, el texto está dividido en muchos apartados y subapartados, que están incluidos en la paginación y que ayudan a localizar rápidamente las referencias internas.

En algunos casos se describen métodos que, como se indica, no han alcanzado el desarrollo comercial; la finalidad de estas descripciones es despertar la imaginación y el interés por lo nuevo y por la investigación de nuevas soluciones para los problemas que se presentan.

Por la misma razón, se describen los fundamentos de muchos métodos analíticos, aunque éste no es un texto de análisis de alimentos.

Este libro es continuación y puesta al día de uno anterior: Química Agrícola III-Alimentos. Una parte del anterior texto, la que no ha perdido vigencia, se ha incorporado al nuevo. Quiero dar las gracias a los Doctores: E. Tortosa Martorell, L. Durán Hidalgo, A. Casas Carramiñana, B. Lafuente Ferriols, D. Martín García, J. Flores Durán, J. M.ª Carrasco Dorrién, F. López Capont y R. Catalá Moragrega, que colaboraron tan eficazmente en la redacción de la Química Agrícola III hace ya casi veinte años. A todos ellos con mi agradecimiento, un afecto profundo.

También agradezco mucho a los investigadores del ITQ Pilar Moya, Víctor Casaña, Juan Muñoz y Ángel Cantín, su ayuda en la confección de figuras y cuadros y a Cristina Benaches Mifsud por su buen trabajo con el ordenador.

Finalmente, al profesor Jaime Primo Millo, por sus valiosas observaciones.

E. Primo Yúfera
De la Universidad Politécnica de Valencia
Del Colegio Libre de Eméritos

1

CONCEPTOS GENERALES

En este capítulo vamos a tratar de la composición del cuerpo humano y de las necesidades nutritivas para mantener el estado de buena salud y proveer las necesidades de consumo de energía y de reposición y desarrollo de los tejidos.

En este sentido veremos el papel de los hidratos de carbono, de las grasas y de las proteínas, en la nutrición del hombre para llegar al concepto de la calidad nutritiva de los alimentos.

La escasez de proteínas de buena calidad es uno de los problemas más graves para la alimentación de la población en los países más pobres.

1.1. Composición química del cuerpo humano y de los alimentos

El componente mayor del peso del hombre es el agua; en un hombre normal de unos 70 Kg de peso, el 55-60% de su peso es de agua. Luego, la mayor proporción corresponde a la grasa (alrededor de un 18-20%, mucho más en los obesos), y el resto (músculo, órganos, esqueleto, etc.) es lo que se llama la fracción magra; los constituyentes mayoritarios de esta fracción son las proteínas (cerca del 15%) el P y el Ca.

Los hidratos de carbono suman menos del 1%.

Luego, hay cantidades pequeñas de K, Na y Mg, Cl y S, y muy pequeñas de Fe, Zn y otros llamados oligoelementos.

En el Cuadro 1.1 se dan algunos datos indicativos sobre los componentes orgánicos y minerales del cuerpo humano, incluidos estos oligoelementos.

Además, en los análisis de tejidos y órganos, se han encontrado otros elementos minerales que no se consideran como esenciales y pueden proceder de la absorción y depósito de fuentes externas (Al, Ba, Br, Cd, Hg, Sb, Sr, etc.).

Algunos oligoelementos necesarios, cuando se ingieren en cantidades mayores, son tóxicos. Sin embargo, los límites entre dosis inocuas y tóxicas están, generalmente, mal definidos. Por ejemplo, para el cobre se dan valores entre 5 y 500 veces la dieta recomendada y otros investigadores consideran que 15-40 mg/día dan síntomas tóxicos.

La ingestión diaria de arsénico que conduce a la intoxicación por acumulación varía entre límites amplísimos según los individuos, y los toxicólogos no dan cifras concretas.

En otros casos son más precisos; p. ej., 2,5-3 mg/día de selenio (25 veces la ingesta normal) dan síntomas tóxicos y 170 mg de estaño alteran el metabolismo del hierro.

Por la gran proporción de agua, el elemento más abundante en el cuerpo humano es el oxígeno, seguido del carbono, del hidrógeno y del nitrógeno. Tomando como unidad el átomo-gramo, el más abundante es el hidrógeno y, sobre peso seco, el más abundante es el carbono.

CUADRO 1.1. Componentes químicos de un hombre normal. Valores medios aproximados de carácter indicativo.

Componentes químicos	Valores medios	
Componentes mayoritarios	Agua	58 % del peso corporal
	Grasa	18 "
	Proteínas	15 "
	Hidratos de carbono	1 "
Componentes minerales (macroelementos)	P	1 "
	S	0,3 "
	K	0,2 "
	Cl	0,15 "
	Na	0,14 "
	Mg	0,05 "
Componentes minerales (oligoelementos esenciales)	Fe	60 mg/kg de peso
	F	50 "
	Zn	30 "
	Sr	15 "
	Pb	1,5 "
	Cu	1 "
	Se	<0,5 "
	I	<0,5 "
	Sn	<0,5 "
	As	<0,5 "
	Mn	<0,5 "
	Mo	<0,5 "
	V	<0,25 "
	Ni	<0,25 "
	Cr	<0,25 "
	Co	<0,25 "

Es evidente que los alimentos deben proveer al organismo de todos estos componentes, en alguna o en todas las etapas de la vida. Estas aportaciones debidas constituyen las necesidades nutritivas que veremos en los apartados siguientes; además, la dieta ha de suplir las necesidades de vitaminas (Capítulo 2).

Hay alimentos que son totalmente grasos como el aceite de oliva; otros son hidratos de carbono como la sacarosa o el almidón, pero la mayor parte son mixtos. Sin embargo, en algunos, como los cereales, las patatas, etc., predominan los hidratos de carbono; en otros como el tocino predominan las grasas; las carnes, pescados y huevos son alimentos proteicos. Otros, como la leche y las leguminosas, son más equilibrados.

Por otra parte, algunos alimentos (frutas, leche, verduras, carne, etc.) son ricos en elementos minerales y vitamínicos.

En los capítulos sucesivos, veremos la composición de los diversos tipos de alimentos y sus aportaciones de nutrientes a la dieta.

Las necesidades reales diarias de los distintos nutrientes son dificilmente estimables porque las investigaciones sobre nutrición son difíciles y costosas y también por las grandes variaciones entre individuos, y esta ciencia avanza muy lentamente.

Por eso, las cifras que se manejan son las "dietas recomendadas" que publican los organismos internacionales como la FAO (Food and Agriculture Organization) y la WHO (World Health Organization) o nacionales (Departamentos Ministeriales de la Salud, Organismos de Investigación, etc.). Así, el National Research Council publica las "Recommended Dietary Allowances" para los grupos de población de los Estdos Unidos que son trasladables a circunstancias semejantes.

Sus cifras no significan la dieta necesaria sino la que, con un gran margen de seguridad, se considera que no causará deficiencias en una población con grandes diferencias individuales.

En los apartados siguientes trataremos con más detalle esta cuestión.

Por otra parte, el cuerpo humano dispone de mecanismos reguladores de homeóstasis, que mantienen a los nutrientes circulantes dentro de un estrecho margen, frente a ingestas excesivas o deficientes.

1.2. Análisis global de los alimentos

Los análisis usuales de los alimentos no pretenden determinar su complicada composición de forma más o menos completa. Ordinariamente se realizan unas pocas determinaciones convencionales de grupos de componentes afines, las cuales sirven para calificar su valor. Estos análisis son generalmente utilizados para valorar piensos.

La Association of Official Agricultural Chemists de los Estados Unidos (AOAC), publica, cada varios años, los Métodos de Análisis puestos al día, donde se describen los detalles experimentales de éstos y de otros muchos procedimientos analíticos.

Estas determinaciones típicas convencionales son las siguientes:

a) Humedad

Se determina por evaporación, en estufa de vacío, hasta peso constante.

La desecación debe hacerse en estufa de vacío a menos de 100 °C, durante varias horas, para evitar errores por descomposición térmica del alimento o por volatilización de componentes distintos del agua.

La cápsula sacada de la estufa se enfría en un desecador y luego se pesa, y el proceso se repite hasta peso constante.

Cuando se tiene experiencia con un determinado alimento, ya se conoce el tiempo adecuado de estufa y no se repite la pesada.

Para algunos análisis rutinarios, como los de cereales, se usan aparatos basados en la medida de la conductividad, que estan calibrados específicamente para cada producto.

b) Cenizas (o sustancias minerales)

Se determinan por incineración de la muestra, en un crisol de platino, a 600-700 °C. La materia orgánica se carboniza y luego se oxida dando CO_2, H_2O, N_2O, NO, SO_2, etc., y los elementos minerales quedan como ceniza blanca

que se pesa. Las sales que se descomponen al calcinar, como los carbonatos, se transforman en óxidos de carácter básico y valorables por alcalimetría. Las sales de ácidos orgánicos también dan, finalmente, óxidos básicos. En cambio los cloruros, sulfatos, fosfatos, etc., de Na, K, Ca, Mg, etc., quedan en las cenizas inalterados. La basicidad de las cenizas da una idea de la proporción entre sales orgánicas + carbonatos y las otras sales inorgánicas, es típica para cada alimento y puede utilizarse, en muchos casos, para detectar fraudes.

El análisis de las cenizas sirve también para conocer el contenido en elementos esenciales de un alimento.

c) Grasas

Se determinan por extracción con éter, en un aparato de Soxhlet, y posterior evaporación del disolvente. Comprenden la totalidad de componentes lipoides solubles en el éter (glicéridos, fosfolípidos, esteroides, carotenoides, aceites esenciales, etc.).

Se realiza, en un extractor Soxhlet, con éter o con pentano-hexano (éter de petroleo), durante varias horas. Después se evapora el éter y el peso del residuo aceitoso se determina por pesada del matraz antes y después de la extracción.

d) Proteínas

Se determinan valorando el N total por el método Kjeldahl y multiplicando por un factor que depende del producto analizado. Así, para el trigo se usa el factor 5,83, ya que la proteína de trigo contiene un promedio del 17,15% de nitrógeno (100/17,15 = 5,83). Todos los compuestos nitrogenados existentes en la muestra (aminoácidos, sales amónicas, aminas, etc.) se dan, en este método empírico y convencional, como proteínas.

El método Kjeldahl se basa en la destrucción de la materia orgánica, en medio fuertemente ácido y oxidante, de modo que todo el N que contiene se transforma en sulfato amónico, y el C, H y S, son oxidados a CO_2, H_2O y SO_2. Unos mg del alimento se colocan en un matraz Kjeldahl (de cuello muy largo) con ácido sulfúrico concentrado. Se añaden, además, sulfato potásico, para aumentar la temperatura de ebullición del ácido, y pequeñas cantidades de sulfato de cobre o de selenio como catalizadores. La mezcla se calienta a 360-380 °C durante unas 3 horas, en vitrina, porque se desprenden grandes cantidades de SO_3 y SO_2.

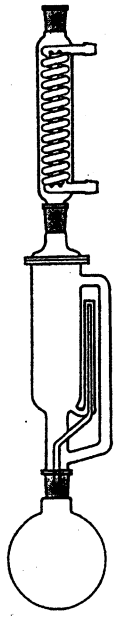


FIGURA 1.1. Extractor Soxhlet.

Al añadir el ácido la muestra se carboniza, pero luego va desapareciendo el color negro y al final queda una solución incolora, ligeramente azulada si se ha añadido sulfato de cobre; en este líquido fuertemente ácido, todo el N de la muestra está como sulfato amónico.

Para valorar este nitrógeno se alcaliniza con hidróxido sódico concentrado, y se destila el amoníaco formado, recogiéndolo en una disolución medida de ácido, para valorar el excedente y calcular el consumido (Figura 1.2). Cada meq. de ácido consumido corresponde a 14 mg de N en la muestra.

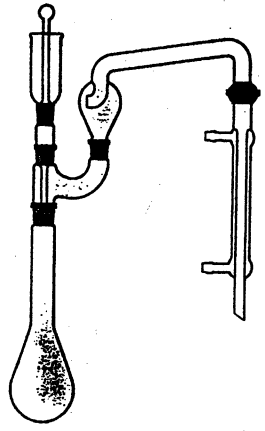


FIGURA 1.2. Matraz Kjeldahl adaptado al dispositivo para la adición de NaOH y destilación del NH_3.

Para pasar de los valores de N, a los de proteína, se acepta, en general, el factor 6,25 porque se considera que, por término medio, la mayor parte de las proteínas tienen 16% de N (100:16 = 6,25). Sin embargo, para algunos alimentos en los que se conoce mejor la proporción de N de sus proteínas, se usan factores específicos más ajustados (trigo 5,83; arroz 5,95; leche 6,38; etc.).

Actualmente existen en el mercado instrumentos diseñados para realizar, en forma semiautomática, todas las operaciones del método Kjeldhal de modo que se pueden analizar 40 o más muestras simultáneamente, con gran ahorro de tiempo, lo cual es importante en fábricas donde deban realizarse muchos análisis diariamente.

Hay también varios métodos colorimétricos para determinar proteínas; el más usado es el de Lowry, basado en el color azul que dan con el reactivo de Folin (Cu^{2+}+tartrato+molibdato); la intensidad del color, medida con un espectrofotómetro, es proporcional a la concentración de proteínas. Este método se usa más en los laboratorios de bioquímica.

e) Fibra cruda

Se determina atacando la muestra, sucesivamente, con ClH y NaOH, en caliente, hasta dejar sólo la parte no digerible, que es, principalmente, celulosa y parte de lignina como lignocelulosa. Representa la parte fibrosa e indigerible de los alimentos.

En el residuo hay también parte de minerales y, para mayor exactitud, se incinera y se descuentan las cenizas. No se debe confundir la fibra cruda con la fibra dietética, fisiológicamente importante (ver apartado 1.6, página 22), ya que de ésta forman parte hemicelulosas y pectinas que no se digieren en el intestino humano y sin embargo se hacen solubles en el proceso del análisis de fibra cruda.

f) Extracto libre de N

Se determina por diferencia entre el total y la suma de los valores anteriores. Representa, aproximadamente, a los hidratos de carbono distintos de la celulosa, es decir almidón, hemicelulosa, gomas y azúcares reductores y no reductores, e incluye parte de la lignina.

Los azúcares reductores y totales pueden valorarse aparte y en algunos casos se valora también el almidón.

1.3. Las necesidades calóricas

Las necesidades energéticas de la alimentación del hombre dependen de varios factores,

principalmente del tipo de actividad y de la edad, y también del sexo y del clima.

Integran varios sumandos que, para un hombre adulto (70 kg), pueden evaluarse en este ejemplo:

CUADRO 1.2. Calorías consumidas diariamente.

Metabolismo basal	1.700 Kcal
Actividad diaria	1.650 Kcal
Acción dinámica específica de los alimentos	170 Kcal
Total	3.520 Kcal

El metabolismo basal consume la cantidad de energía necesaria para mantener las funciones vitales estando en reposo; esta energía se designa con las iniciales BMR (Basal Metabolic Rate).

El BMR, en Kcal/Kg de peso, alcanza un máximo a los 3-4 años, es menor en las mujeres y aumenta con el frío. En los distintos individuos adultos es proporcional al peso de la porción magra del cuerpo; en los obesos, el peso de la grasa hace bajar el BMR por Kg de peso corporal.

En el Cuadro 1.3 vemos algunos valores de BMR.

CUADRO 1.3. Calorías consumidas diariamente en el metabolismo basal (Kcal/kg).

Niños de 1-3 años	50
Jóvenes de 10-15 años	45-40
Hombre adulto normal	25

El consumo por actividad física puede verse en el Cuadro 1.4.

CUADRO 1.4. Calorías consumidas por actividad física.

Actividad	Energía consumida (Kcal/h)
Coser	80-100
Escribir a máquina	140-150
Andar/Deportes ligeros (golf)	180-200
Marcha/Deportes medios (tenis)	280-300
Serrar a brazo/Cavar	500-600
Correr/Nadar	600-800

El consumo de oxígeno crece paralelamente desde 30 l/h a 175 l/h.

La Acción Dinámica Específica (SDE), es el consumo de energía debido a la digestión, absorción, transporte y almacenamiento de los nutrientes ingeridos; es decír, todo el gasto fisiológico anterior a su metabolismo oxidativo productor de calorías. Se tienen pocos datos sobre estos valores pero se puede tomar un consumo medio equivalente al 8-9% de las calorías suministradas con los alimentos. El mayor gasto fisiológico calórico lo producen las proteínas y el menor las grasas.

La suma de estos tres valores es el consumo energético diario que debe aportarse con los alimentos.

1.4. El aporte calórico de los alimentos

(El lector debe revisar sus conocimientos sobre el metabolismo de los hidratos de carbono, de las grasas y de las proteínas.)

Las necesidades energéticas del cuerpo humano se proveen por el contenido calórico de los alimentos; el C y el H de éstos se convierten, mediante el metabolismo oxidativo, en CO_2, H_2O y energía.

De las calorías potenciales del alimento, una parte se pierde en las heces con la materia no digerida y más de la mitad del resto (~60%) se disipa en forma de calor; del 40% restante, algo menos del 10% se consume en la acción dinámica específica y el resto (30-35%) se convierte en las células en energía química (ATP, etc.) útil para las actividades vitales. Otras pérdidas, menos importantes, se deben a la materia orgánica excretada con la orina, el sudor, etc.

El conocimiento del aporte calórico de los alimentos es importante, no sólo desde el punto de vista científico, sino también comercial. Actualmente, las etiquetas de muchos alimentos envasados indican el valor calórico de sus ingredientes.

El calor de combustión de un producto puro, como la sacarosa o un triglicérido, puede determinarse por los cálculos termoquímicos usuales.

Experimentalmente, el "valor calórico bruto" de cualquier alimento se obtiene con la "bomba calorimétrica", cuyo esquema vemos en la Figura 1.3.

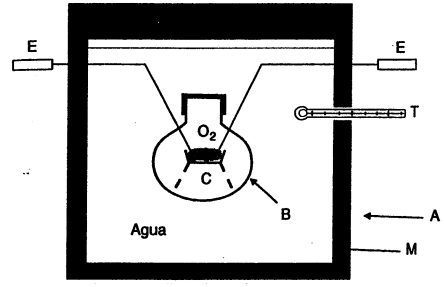


FIGURA 1.3. Bomba calorimétrica. A: Calorímetro. B: Bomba: recipiente de paredes gruesas resistentes a la presión con oxígeno y sumergido en el agua del calorímetro. C: Cápsula donde se coloca la muestra del alimento. E: Electrodo. T: Termómetro. M: Material aislante.

Cada calorímetro tiene sus constantes de corrección y, para su cálculo, se quema una muestra de una sustancia conocida (por ejemplo: ácido benzoico, antraceno, etc.) que sirve como referencia.

El valor calórico de un alimento se suele dar en Kcal/g o, a veces, en KJ (1 Kcal = 4,184 KJ).

Los valores calóricos brutos de los principales componentes de los alimentos se ven en el Cuadro 1.5.

Cuando se conoce su análisis global (ver apartado 1.2, página 17), es fácil calcular aproximadamente el valor calórico de un alimento. Vemos que las grasas liberan más calor porque, en sus moléculas, es mayor la proporción de C y H; en cambio, los hidratos de carbono producen menos calorías porque, en sus moléculas, hay más O, es decír, ya están parcialmente oxidadas; también observamos que el almidón da más calorías por gramo que la glucosa ya que la unión de unidades de glucosa con pérdida de agua aumenta el contenido de C y H por unidad de peso, en cambio 1 g de alcohol libera 7 Kcal. Las proteínas dan valores intermedios por la proporción de N que contienen.

CUADRO 1.5. Valor calórico (Kcal/g).

Valores de la Bomba calorimétrica		Valores in vivo aproximados
Aceite de oliva	9	
Grasas animales	9,5	9,3
Glucosa	3,7	
Sacarosa	3,9	
Almidón	4,2	4,1
Proteínas	5,3-5,9	4,1

Pero el rendimiento calórico obtenido en el organismo es inferior al que da la bomba calorimétrica, por causa de las pérdidas que hemos visto anteriormente.

Estos valores reales se calculan indirectamente midiendo, en animales experimentales, el consumo de oxígeno en el metabolísmo oxidativo de alimentos tipo. El consumo de O_2 por Kcal producida es bastante constante pero dicho consumo fisiológico es menor que el calculado para los valores calóricos obtenidos en la bomba calorimétrica. De esto se deducen los rendimientos fisiológicos aproximados que vemos en el Cuadro 1.5. Estos valores son los que se consideran para estimar el aporte calórico de las dietas.

La mayor bajada se produce en las proteínas ya que el valor calórico de éstas sólo reside en el C y en el H y en su metabolismo oxidativo, una parte de la molécula se excreta como urea principalmente, la cual contiene C e H quemables.

No obstante, la principal función de las proteínas de la dieta es proveer aminoácidos para la biosíntesis de proteínas corporales; la medi-

da de la urea excretada indica la parte de aquéllas que es oxidada y aporta calorías.

1.5. Balance energético

En un hombre adulto, el equilibrio entre las calorías de la dieta y el gasto energético total (ver apartado 1.3, página 19), mantiene constante el peso corporal, si la dieta es completa.

Un exceso de la ingesta de calorías produce aumento de peso, que se localiza principalmente en la masa adiposa. Los hidratos de carbono y las proteínas excedentarias se metabolizan a triglicéridos y se acumulan en el tejido adiposo junto con las grasas consumidas en exceso. Se considera un hombre obeso a aquel cuyo peso excede en más de un 20% al peso normal dado por las tablas estatura-peso. Al contrario, un déficit en la ingesta calórica, producido por bajo consumo de alimentos calóricos o por aumento de ejercicio físico, da lugar a pérdida de peso. En ambos casos, se va quemando primero el glucógeno hepático y muscular y, a continuación, los triglicéridos del tejido adiposo; más adelante, el ayuno produce gluconeogénesis a partír de aminoácidos que proceden principalmente de los músculos esqueléticos.

Se calcula que 1 Kg de tejido adiposo almacena unas 7.500 Kcal; esto significa que, teóricamente, con un déficit de 250 Kcal en la dieta, se eliminaría 1 Kg de grasa al mes.

Sin embargo, las cosas son mucho más complicadas; en las primeras semanas se pierde más glucógeno y líquidos plasmáticos, el tipo de dieta influye mucho y el organismo tiene mecanismos reguladores que frenan los cambios.

1.6. El papel de los hidratos de carbono de los alimentos

Las monosas, glucosa y fructosa, se absorben a través del epitelio intestinal en un proceso que requiere ATP.

Los disacáridos (sacarosa, maltosa, lactosa) se hidrolizan por glucosidasas específicas producidas por células de la mucosa intestinal y luego son absorbidas.

El almidón comienza a hidrolizarse por amilasas de la saliva y luego en el intestino delgado, produciendo maltosa, que luego se hidroliza a glucosa y es absorbida.

La absorción intestinal de las monosas es muy rápida y la ingestión de glucosa produce una inmediata subida de la glucemia pero, en el individuo sano, actuan los mecanismos reguladores de la homeóstasis que la mantienen en el margen fisiológico. Con los alimentos amiláceos la hidrólisis es paulatina y la absorción de glucosa más sostenida.

La glucosa absorbida tiene tres destinos:

— El metabolismo oxidativo (glicolisis y ciclo tricarboxílico) para producir energía, CO_2 y H_2O.
— Ser polimerizada para almacenarse, como glucógeno, en el hígado y en los músculos.

  El depósito de glucógeno en el hígado no supera los 100 g (400 Kcal aproximadamente) y en el músculo se acerca a los 500 g.
— El exceso de glucosa se metaboliza a triglicéridos, que se almacenan en el tejido adiposo.

En los enfermos diabéticos, el paso de glucosa a las células y por lo tanto su metabolismo, está disminuido por la falta de insulina y se produce hiperglucemia y glucosuria.

Por otra parte, la glucosa sirve para la biosíntesis, mediante pautas metabólicas secundarias, de otros hidratos de carbono necesarios para el organismo humano (ribosa y desoxiribosa, ácidos urónicos, etc.) que forman parte de los ácidos nucleicos, cartílagos, membranas, tejido conjuntivo, etc.

La fructosa se consume principalmente por la ruta glucolítica pero, cuando hay déficit de glucosa, parte de los metabolitos se utilizan para producir glucosa y glucógeno. Cuando la dieta contiene grandes cantidades de fructosa, ésta consume mucho ATP en la primera fase de la glicólisis y se producen alteraciones metabólicas indeseables (descenso de la tasa de ATP, transformación de adenosina en ácido úrico y retraso de pautas metabólicas consumidoras de ATP).

La galactosa se transforma en UDP-glucosa y en glucógeno; la falta congénita de una transferasa necesaria, da lugar a una acumulación de galactosa en sangre (galactosemia congénita) con efectos patológicos diversos (oculares, neurológicos, etc.).

Algunos grupos raciales, sobre todo negros y algunos individuos de otras razas, después de la lactancia pierden la secreción de lactasa en la mucosa intestinal. En ellos, la lactosa no se escinde en glucosa y galactosa y no se absorbe, por lo que se acumula en el intestino. Allí es fermentada por la flora intestinal produciendo muchos gases, principalmente metano, y absorbiendo agua, lo que produce diarreas. Estos enfermos no toleran la leche si no toman lactasa en comprimidos.

Los hidratos de carbono no digeribles forman la "fibra" de la dieta, nombre que no es significativo porque puede ser fibrosa o no serlo.

Forman parte de la "fibra" las hemicelulosas, gomas vegetales y pectinas no digeribles, y la celulosa y la lignocelulosa (celulosa unida a lignina) que suelen ser fibrosas. Esta "fibra" fisiológica supone, en los alimentos, una proporción mayor que la fibra cruda analítica (ver apartado 1.2, página 17).

La "fibra" es importante para la salud: se hidrata y contribuye al volumen del bolo intestinal y de las heces, disminuye el tiempo del tránsito y la retención de la masa, evita el estreñimiento, disminuye la incidencia del cáncer de colon, y de diverticulosis (dilataciones en el colon) y rebaja la colesterolemia porque las pectinas retienen ácidos biliares y otros esteroides y disminuyen su reabsorción.

Por otra parte, la "fibra" puede inhibir la absorción de algunos elementos minerales.

1.7. El papel de las grasas de los alimentos

Las grasas son alimentos fundamentalmente calóricos y su contenido energético por gramo es el más alto (ver Cuadro 1.5, página 21).

Los componentes principales de la fracción grasa de los alimentos cubren destinos metabólicos diferentes: los triglicéridos constituyen una reserva calórica y se queman para satisfacer la demanda de energía; los fosfolípidos constituyen la mayor parte de la membrana celular; el colesterol de las grasas animales también es parte de las membranas y es materia de partida para la biosíntesis de otros esteroides necesarios (ácidos biliares, hormonas sexuales y suprarrenales, etc.).

Aunque, para el fin energético de los triglicéridos, no importa cuales sean sus ácidos grasos, una parte de éstos tiene otras funciones metabólicas; son los ácidos grasos esenciales y deben estar en la dieta en proporción adecuada (del orden del 4% de la grasa total). Los ácidos esenciales son poliinsaturados, principalmente el linoleico, linolénico y araquidónico y son necesarios para la membrana celular, sobre todo en el tejido nervioso, para el transporte del colesterol como éster insaturado, para la biosíntesis de prostaglandinas, etc.

Los triglicéridos y fosfolípidos se hidrolizan en los primeros tramos del intestino delgado por la acción combinada de las sales de los ácidos biliares, las lipasas pancreáticas y el pH alcalino. Las sales de los ácidos biliares son tensoactivos potentes y dispersan las grasas formando emulsiones que son atacadas por las lipasas.

Se producen ácidos grasos, monoglicéridos, glicerina y, en el caso de los fosfolípidos, también fosfato y colina u otro resto. Los ésteres del colesterol también son hidrolizados.

De esta forma entran en las células de la mucosa intestinal donde son reesterificados y unidos a proteínas, para poder viajar a través de la linfa y de la sangre.

Se forman varios tipos de complejos:

a) Quilomicrones, que son micelas de triglicéridos y colesterol, estabilizadas por una capa externa polar de fosfolípidos y proteínas formando una suspensión lechosa. En la leche encontraremos unas estructuras semejantes. Los quilomicrones pasan a la linfa y luego, lentamente, a la sangre.
b) Lipoproteínas de baja densidad (LDLP) o de muy baja densidad (VLDLP), formadas principalmente por triglicéridos y colesterol unidos a proteínas específicas.
c) Lipoproteínas de alta densidad (HDLP), que contienen más fosfolípidos, pocos triglicéridos y colesterol, y mayor proporción de proteínas.

Los triglicéridos se almacenan en el tejido adiposo y en el muscular para ser utilizados, cuando el consumo energético lo requiera, mediante el metabolismo oxidativo. Otra parte, de los lípidos, mucho menor, se utiliza en otras pautas metabólicas.

1.8. El colesterol

El colesterol se ingiere con los alimentos grasos de origen animal (tocino, carnes, leche, mantequilla, huevos, etc.) y, como es bien conocido, interviene en las patologías cardiovasculares que son una de las principales causas de muerte, en los países desarrollados.

Las grasas vegetales contienen otros esteroles semejantes (fitosteroles) pero éstos no se absorben en el tracto digestivo y no causan problemas.

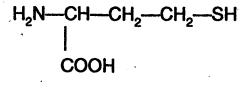
El colesterol es necesario, como ya se ha dicho, para la construcción de la membrana celular y para la biosíntesis de ácidos biliares y hormonas esteroides pero, si su concentración en la sangre es elevada, produce la aterosclerosis, que predispone al infarto de miocardio o a la embolia cerebral.

El ateroma es un abultamiento patológico que se produce principalmente en las arterias, con estrechamiento del calibre interior del vaso y disminución del flujo sanguíneo (isquemia); es especialmente grave en las arterias coronarias y en las cerebrales.

El ateroma se forma en el epitelio interno de las arterias, como una placa de células musculares lisas y una zona fibrosa que cubren a un depósito de triglicéridos y colesterol. La protuberancia facilita la acumulación de plaquetas y la formación de coágulos que, si obturan el vaso, producen el infarto de miocardio o la embolia cerebral.

Existe una correlación positiva entre los niveles altos de colesterolemia (> 240 mg/100 ml) y la aterosclerosis: Sin embargo, esta relación no es evidente respecto a la cantidad de colesterol en la dieta. La mayor parte del colesterol del organismo se sintetiza en el hígado y en el intestino y sólo una parte menor procede de los alimentos. Una reducción drástica de la ingestión de colesterol produce una reducción pequeña de la tasa de colesterol en sangre. Sin embargo, estudios estadísticos, realizados con grupos de población diversos, indican que, en las zonas cuya alimentación es más rica en colesterol, la incidencia de aterosclerosis y de infartos es mayor.

Sin embargo, de este tipo de estudios estadísticos no puede deducirse una relación de causa a efecto; algunos otros factores, asociados a una alimentación rica en colesterol, pueden tener mayor influencia. Entre estos factores se consideran: el consumo elevado de carnes, de grasas animales, de sacarosa y de exceso de calorías, deficiencias de vitamina B_6 y acumulación de metabolitos como la homocisteína.



(metionina desmetoxilada)

Un estudio realizado en Groenlandia, se cita por su clara significación: la población esquimal consume principalmente pescados grasos y la población danesa consume carne y, en ambas dietas, hay cantidades semejantes de colesterol; sin embargo la tasa de colesterol en sangre y la incidencia de aterosclerosis es mucho menor entre los esquimales.

Los mecanismos de regulación de la colesterolemia, se conocen mal y en ellos están implicados factores muy diversos; más que el colesterol total, es importante, en relación con la formación de ateroma, la proporción entre la HDL (lipoproteínas de alta densidad) y el colesterol transportado en la LDL (lipoproteínas de baja densidad), siendo este último llamado "colesterol malo". Hay también factores que disminuyen la colesterolemia: el consumo de grasas bajas en saturados y ricas en ácido linolénico y otros poliinsaturados; el ácido icosapentenóico y otros, abundantes en aceites de pescado, y una alimentación rica en "fibra" que retiene ácidos biliares y colesterol, y disminuye su reabsorción intestinal.

Algunos datos indican que el α-tocoferol influye favorablemente sobre la colesterolemia, por su poder captador de radicales peróxido.

En el apartado 5.3, trataremos también de los factores nutritivos de las grasas.

1.9. El papel de las proteínas en los alimentos

1.9.1. Destino de las proteínas de los alimentos

Los aminoácidos que constituyen los eslabones de las cadenas proteicas de los alimentos, una vez separados en la digestión, son los bloques con que el organismo construye sus propias proteínas que son distintas de las ingeridas.

El conjunto de los aminoácidos que pasan a la sangre tiene varios destinos:

a) Biosíntesis de las proteínas musculares y de otras estructurales, plasmáticas y enzimáticas, que están en muy pequeña cantidad pero son funcionalmente indispensables.
b) Reposición de pérdidas de células epiteliales, pelo, uñas, etc.
c) Biosíntesis de otros compuestos nitrogenados como los ácidos nucléicos, algunas hormonas, etc.
d) Resíntesis de las proteínas que son continuamente hidrolizadas, degradadas y renovadas ("turnover").

Parte de los aminoácidos absorbidos puede servir como alimento calórico, que aprovecha su parte de carbono e hidrógeno para producir energía.

Desde el punto de vista de la alimentación de la humanidad, las proteínas son el componente más crítico, escaso y caro de la dieta.

1.9.2. Digestión, absorción y metabolismo de las proteínas

Las proteínas son hidrolizadas primero, en el estómago, en medio ácido por la pepsina y luego, en el intestino delgado, en medio alcalino por las enzimas pancreáticas e intestinales (tripsina, quimiotripsina, etc.).

La digestibilidad de las proteínas de la carne, huevos, leche y pan es muy alta (entre el 80-95%); la de otros alimentos, como el centeno, legumbres, etc., es mucho más baja.

Los aminoácidos son absorbidos por la pared intestinal mediante un proceso fisiológico que consume ATP, pasan a la sangre y se metabolizan principalmente en el hígado.

Los organismos en desarrollo consumen gran cantidad de aminoácidos para el aumento de la masa proteica corporal; este aumento es nulo en un adulto de peso estabilizado, pero en todos ellos, el recambio ("turnover") es importante como vamos a ver.

De la masa proteica corporal en un adulto normal (10-11 Kg), 240-250 g son hidrolizados cada día y cambiados por tejidos nuevos; de és-

tos 250 g, 70-80 g son de proteínas musculares; la mayor parte de estos aminoácidos hidrolizados se recuperan para la biosíntesis proteica, pero alrededor de 40-50 g diarios se destruyen a través del ciclo de la urea y su conexión con el ciclo tricarboxílico oxidativo; su N se excreta por la orina como urea y su C y su H se queman como alimento calórico, o se convierten en glucógeno o grasas de reserva a través de la acetil-Co-A.

Se llama "vida media" al tiempo necesario para que se renueve la mitad de proteínas de los tejidos. En promedio, "la vida media" de las proteínas del organismo es de 80 días; la de las proteínas del hígado, suero sanguíneo, corazón y riñones es de 10 días, mientras que la de músculos y piel es de 158 días.

1.9.3. Necesidades de proteínas de la dieta

Las proteínas son necesarias para la formación y renovación de los tejidos. Los organismos que están en periodo de crecimiento necesitan un adecuado suministro de proteínas para su aumento de peso. Los organismos adultos que tienen su peso estabilizado están en equilibrio dinámico, en el que sus proteínas se degradan y se regeneran continuamente, aunque su composición permanece constante. Para ello debe existir en la dieta un suministro regular y continuo de ellas.

Sobre la base de numerosas experiencias se definen las necesidades proteicas prácticas para los adultos, que se revisan periódicamente.

CUADRO 1.6. Recomendaciones oficiales de ingestión diaria de proteínas (g/Kg de peso).

	1	2
Niños	1,8	1,7
Muchachos	0,89	1,03
Adultos	0,80	0,82

1: Academia Nacional de Ciencias y Consejo Nacional de Investigación de los EEUU (utilización protéica 75%, 1974).
2: FAO-OMS (coeficiente proteico = 70).

La FAO, teniendo en cuenta que estos datos no son seguros, mantuvo la recomendación de un gramo de proteínas por kilogramo de peso para los adultos con una salud normal. Para los organismos en desarrollo las necesidades son mayores, como puede observarse en la Figura 1.4.

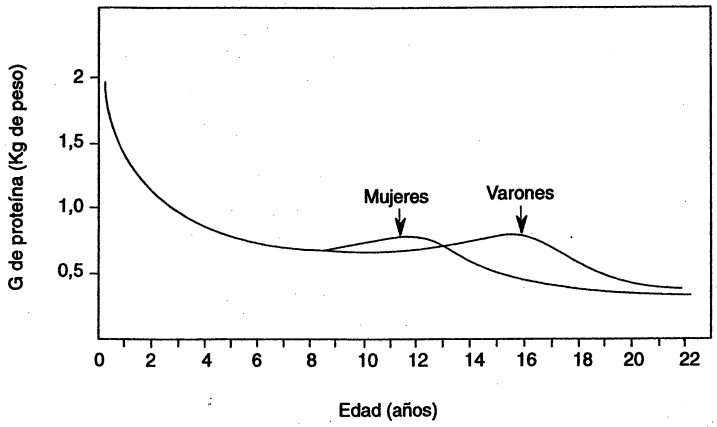


FIGURA 1.4. Necesidades mínimas medias, en función de la edad, de una proteína balanceada

La malnutrición proteica produce una patología grave, el denominado "kwashiorkor", que conduce a la muerte y es abundante en varios países del tercer mundo, sobre todo en los niños. La conjunción con la malnutrición calórica produce una patología más grave, el marasmo, con pérdida rápida de los tejidos, edemás, debilidad y pérdida de las defensas inmunitarias.

El balance proteico se calcula midiendo la excreción total de N (orina, heces) más las otras pérdidas y restándolo del aportado con los alimentos.

La determinación del balance de nitrógeno en el organismo no sirve para conocer las necesidades de proteínas, debido a que el metabolismo tiende a reajustarse para distintos niveles de ingestión de las mismas. Por ejemplo, un individuo bien alimentado, acostumbrado a consumir 100 g de proteínas diarias, dará un balance de nitrógeno negativo durante unos días si se reduce su ración proteínica a la mitad y, en cambio, un individuo pobremente alimentado puede dar un balance positivo, y empezar a retener nitrógeno, cuando se aumenta su ración a 50 g de proteínas.

El mínimo de ingestión proteica, por debajo del cual no puede mantenerse un estado de salud normal, corresponde a las pérdidas debidas a la continua degradación de los tejidos proteicos, que se eleva a unos 2 mg de nitrógeno por caloría basal, o 46 mg por Kg de peso vivo, o 3 g de nitrógeno (18 g de proteína) para un hombre de 65 Kg. Además, hay pérdidas fecales, dérmicas, del pelo, de las uñas, etc.

En el Cuadro 1.7 se dan las pérdidas obligadas de N para diferentes edades.

En las épocas de crecimiento y embarazo debe haber un balance positivo; en el adulto estable el balance es cero. En el caso de deportistas sujetos a un entrenamiento que aumente su masa muscular y bien alimentados, el balance es positivo.

En un adulto, cuando la ingesta de proteínas es superior a la necesaria para reponer las pérdidas, el exceso se metaboliza como alimento calórico, la excreción de urea aumenta y, si hay exceso de calorías, aumenta el depósito de grasa.

CUADRO 1.7. Pérdida obligada de N en mg de N/Kg de peso y día.

	Orina	Heces
Niños de cuatro a seis meses	42	33
Niños de tres a cuatro años	68	31
Hombres	37	8,8
Mujeres	25	8,7

En el ayuno, o en la insuficiencia proteica, el balance es negativo; parte de la masa corporal de proteínas se hidroliza para atender a las necesidades de aminoácidos y hay pérdida de masa muscular. Además, si la dieta de hidratos de carbono y de grasas es insuficiente y se agotan las reservas de glucógeno y de triglicéridos, se van quemando aminoácidos procedentes de los tejidos para atender a las necesidades calóricas. En casos extremos se excreta amoniaco en la orina.

El requerimiento equilibrado se determina experimentalmente midiendo el balance de N, comenzando con dietas deficientes en N y correctas en calorías que dan balances negativos; al ir subiendo la dieta de proteínas se alcanza el balance cero y luego balances positivos; posteriormente se hace la experiencia a la inversa y se toma el valor medio para el balance cero.

En los cambios de dieta, el organismo pone en marcha mecanismos reguladores (homeóstasis). Por ejemplo, si a un hombre en equilibrio se le rebaja la dieta de N, reacciona en pocos días disminuyendo el "turnover" y la excreción de urea.

Todos los datos dados sobre necesidades de N, se refieren a proteínas completas, como la proteína del huevo. En los apartados siguientes veremos que hay otras proteínas cuyo valor nutritivo es mucho menor.

1.9.4. Calidad de las proteínas

Los datos anteriores sobre necesidades proteicas se refieren a proteínas del huevo, pero no todas las proteínas tienen la misma calidad nutritiva. Algunas, como la lactalbúmina o la albúmina de huevo, pueden mantener un crecimiento normal como única fuente proteica. Otras no pueden, por sí solas, mantener el crecimiento, o bien deben administrarse en cantidades muy superiores a las indicadas; por ejemplo, la zeína del maíz o la gelatina. Por tanto es necesario introducir un índice de la calidad nutritiva de las proteínas, para valorar dietas y alimentos.

a) Coeficiente de Eficacia (Protein Efficiency Ratio) (PER)

Es el aumento de peso, determinado en un lote de ratas, por gramo de proteína ingerida. Los valores oscilan desde 0, para las proteínas incapaces de producir crecimiento, hasta un máximo de 4,4. La experiencia se prolonga cuatro semanas, alimentando ratas con una dieta completa en todo, pero cuya única proteína es la ensayada, que se añade en una proporción del 10%.

b) Retención Proteica Neta (Net Protein Retention)(NPR)

La retención proteica neta se define de la siguiente forma:

> Es el efecto neto, sobre el incremento de peso, que produce cada gramo de proteína ingerida, considerando tanto el aumento real de peso como la disminución del mismo, cuando se toma como punto de partida una dieta exenta de proteínas. Para ello, los lotes de ratas se alimentan con cantidades crecientes desde 0 g de proteína, y se mide la variación de la pérdida o ganancia de peso por cada aumento de 1 g de proteína de la dieta (véase Cuadro 1.8).

CUADRO 1.8. Efecto de la dosis de proteína en el cálculo del coeficiente de eficacia y de retención neta. Ejemplo teórico demostrativo. Datos no reales.

Cantidad de proteína ingerida (g/día)	Aumento de peso (g)	PER	NPR
0	−15	–	–
1	−10	–	5/1 = 5
2	−5	–	10/2 = 5
3	0	0/3 = 0	15/3 = 5
4	5	5/4 = 1,25	20/4 = 5
5	10	10/5 = 2	25/5 = 5
6	15	15/6 = 2,5	30/6 = 5

El valor NPR es igual a la suma de la ganancia de peso en el lote de ensayo más la pérdida de peso en el lote alimentado con la dieta exenta de proteínas, dividida por la proteína suministrada en la dieta del lote de ensayo. Los valores del PER y del NPR del Cuadro indican la independencia de este último respecto a la dosis.

Si queremos dar la retención en aumento de peso de proteína en el animal, en vez de aumento de peso corporal total, debemos multiplicar éste por 0,16, considerando que el 16% del peso de la rata es de proteínas; con esta corrección los valores de la retención varían entre 0 y 1 (0 para una proteína no retenida y 1 para una proteína retenida al 100%). Estos valores se llaman Eficacia de Retención Proteica (PRE).

c) Valor biológico (Biological Value) (BV)

El valor biológico es una medida de la calidad que indica el porcentaje de la proteína absorbida que es retenido en el organismo. La proteína ingerida es digerida y absorbida en parte, y de la parte absorbida una fracción queda en los tejidos y otra parte se excreta. La relación entre la proteína absorbida y la ingerida se llama coeficiente de digestibilidad. La relación entre la proteína retenida en los tejidos y la absorbida se llama valor biológico. Los valores obtenidos oscilan desde 0, para las proteínas que no sirven para la síntesis de proteínas tisulares, a cerca de 100, para proteínas que se utilizan casi completamente, como la ovalbúmina.

Para determinar el valor biológico es necesario medir la proteína consumida y la fracción que se excreta en la orina y en las heces. Pero de éstas se debe descontar la parte correspondiente a la excreción del nitrógeno endógeno, el cual no proviene de la dieta, sino del catabolismo y de la degradación de tejidos (método de Thomas). Esta excreción endógena se determina suministrando una dieta carente de nitrógeno; el N excretado en orina y heces, en estas condiciones, es el que luego se descuenta en el ensayo de la proteína. Se considera que el catabolismo nitrogenado será igual con ambas dietas, lo cual puede no ser cierto.

Otra aproximación, para medir la excreción endógena, es ver el N en orina y heces cuando se suministra una dieta conteniendo sólo una proteína completa y en poca cantidad (se utiliza un 4,5% de proteína de huevo). A este nivel, la proteína se utiliza completamente, y los productos de excreción son sólo del nitrógeno endógeno. Con este método se mantiene al animal en mejor estado fisiológico que con una dieta carente de proteínas, y la medida del nitrógeno endógeno es más aproximada a las condiciones normales.

Así, pues, los datos necesarios son:

1. Nitrógeno en la dieta (ND) = Nitrógeno suministrado.
2. Nitrógeno en la orina (NO) = Nitrógeno en la orina durante el ensayo.
3. Nitrógeno en las heces (NH) = Nitrógeno en las heces durante el ensayo.
4. Nitrógeno urinario endógeno (NOE) = Nitrógeno en la orina cuando se suministra una dieta carente de nitrógeno (o baja).
5. Nitrógeno fecal endógeno (NHE) = Nitrógeno fecal cuando se suministra una dieta carente de nitrógeno (o baja).
6. El N excretado procedente de la dieta: (NDE) = (2 + 3) − (4 + 5).
7. El nitrógeno absorbido (NA) es igual al nitrógeno en la dieta menos el incremento del nitrógeno en las heces producido por el nitrógeno suministrado.
   O sea, NA = ND−(NH−NHE) = 1 − (3 − 5).

$$\text{Porcentaje de digestibilidad} = \frac{\text{N absorbido}}{\text{N dieta}} \times 100 = \frac{\text{NA}}{\text{ND}} 100 = \frac{7}{1} \times 100$$

8. El nitrógeno retenido NR es igual al de la dieta menos el excretado procedente de la dieta:
   NR = ND − NDE = 1 − 6.

$$\text{Valor biológico} = \frac{\text{N retenido}}{\text{N absorbido}} \times 100 = \frac{\text{ND} - \text{NDE}}{\text{NA}} \times 100 = \frac{8}{7} \times 100$$

Una proteína con un valor biológico del 100% y una digestibilidad del 100% no producirá ningún aumento en los niveles basales del nitrógeno en la orina y en las heces, cuando se suministra en proporción no excesiva.

El índice VB (valor biológico) no dice nada sobre la digestibilidad de las proteínas, cuyo valor no tiene en cuenta. Por tanto, sólo es completamente significativo para proteínas totalmente digeribles.

d) Utilización proteica neta (NPU)

Un índice que incluye la digestibilidad es el NPU o utilización proteica neta (Net Protein Utilization), que significa la fracción de N retenida respecto a la cantidad suministrada en la dieta. El NPU es igual al VB por la digestibilidad.

$$\text{NPU} = \text{VB} \times \text{digestibilidad}$$

Para determinar el NPU se suele utilizar el análisis del animal entero sacrificado, lo que es menos complicado que el método de Thomas. En lugar de medir la diferencia entre el nitrógeno ingerido y el excretado, se mide la cantidad retenida haciendo el análisis de los cuerpos de un lote de animales, después de sometidos a una dieta carente de nitrógeno y a la dieta ensayada. La experiencia dura 10 días.

El NPU es igual a la diferencia entre el nitrógeno (N con Pr) de los animales enteros sacrificados del lote alimentado con la proteína que se ensaya, y el del grupo alimentado con una dieta carente de nitrógeno (N sin Pr), dividida por el nitrógeno consumido (ND).

$$NPU = \frac{\text{N con proteína} - \text{N sin proteína}}{ND} \times 100$$

CUADRO 1.9. Valor biológico de las proteínas de algunos alimentos.

Alimento	Valor biológico
Huevo	94
Leche de vaca	90
Lactalbúmina	84
Albúmina de huevo	83
Germen de arroz	78
Pescado	76
Ternera	76
Soja	75
Germen de trigo	75
Arroz blanco	75
Caseína	69
Trigo	67
Levadura de cerveza	63
Harina de algodón	62
Maíz	60
Harina de cacahuete	56
Harina de trigo blanca	52

1.9.5. Aminoácidos y calidad

Las proteínas de los alimentos, una vez hidrolizadas en la digestión, pasan a la sangre en forma de aminoácidos que sirven para la síntesis de las distintas proteínas (hormonales, enzimáticas y morfológicas de la sangre y de los demás tejidos), propias de la especie humana. En ellas intervienen, como sabemos, veinte aminoácidos.

Estos aminoácidos son de dos tipos: los que pueden ser sintetizados en el organismo y, por tanto, no son esenciales en la dieta, y los que deben suministarse en la dieta, o aminoácidos esenciales (Cuadro 1.10).

Un aminoácido esencial es aquél que no puede ser sintetizado (a partir de los materiales disponibles en las células) a una velocidad adecuada para cubrir las necesidades de síntesis proteica en un crecimiento óptimo, y debe figurar en la dieta, en una cantidad superior a un mínimo, para hacer posible dicho crecimiento.

CUADRO 1.10. Aminoácidos en la nutrición humana.

Esenciales	No esenciales
Lisina	Glicina
Treonina	Alanina
Leucina	Serina
Isoleucina	Acido aspártico
Metionina	Acido glutámico
Fenilalanina	Cistina
Triptófano	Tirosina**
Valina	Prolina
	Hidroxiprolina
	Arginina*
	Histidina*
	Cisteína**

* Algunos autores consideran que la arginina y la histidina son esenciales para los niños, pero no para el hombre adulto.

** Por sus interrelaciones respectivas, generalmente, se cuentan conjuntamente fenilalanina + tirosina y metionina + cisteína.

Dos de los aminoácidos no esenciales se sintetizan en el organismo a partir de dos esenciales; la cisteína o la cistina se forman a partir de la metionina, y la tirosina a partír de la fenilalanina. Si la dieta contiene una cantidad suficiente de estos dos aminoácidos no esenciales, disminuyen las necesidades de los aminoácidos esenciales correspondientes; por este motivo, el contenido de las proteínas en metionina y cisteína se considera siempre globalmente y se expresa en forma de aminoácidos azufrados. La fenilalanina y la tirosina deberían, del mismo modo, considerarse globalmente, pero esto no se hace corrientemente, porque el contenido en fenilalanina no es limitante en casi ningún alimento y, por ello, esta pareja de aminoácidos no presenta problemas de deficiencias.

De todo lo dicho se deduce que existirán, en los alimentos, proteínas completas en aminoácidos esenciales y proteínas incompletas o pobres de alguno de ellos, lo que hará bajar su valor biológico. Así, por ejemplo, en la Figura 1.5 se aprecia que el efecto de la caseína sobre el crecimiento es muy superior al de gliadina y la zeína.

La determinación de aminoácidos, mediante el análisis químico, nos puede dar una pauta de la composición de las proteínas de un alimento y, si se la compara con la correspondiente a una de óptimo valor biológico, se puede deducir el valor nutritivo de dichas proteínas. Es decír, el valor nutritivo de una proteína depende de su contenido en aminoácidos esenciales y, si se conocen las cantidades que es necesario suministrar de cada uno de ellos y la relación entre dichas cantidades, es posible sacar consecuencias sobre el valor nutritivo de la proteína, conociendo su contenido en aminoácidos.

Actualmente, la valoración cuantitativa de los aminoácidos de las proteínas de un alimento se realiza, previa hidrólisis, por cromatografía de intercambio iónico, en analizadores automáticos, en los que los aminoácidos se eluyen con un gradiente de pH y el efluyente se valora colorimétricamente, en flujo contínuo, mediante adición regulada de solución de ninhidrina. Sin embargo, ni en la hidrólisis ni en la cromatografía se obtienen resultados totalmente exactos.

En el Cuadro 1.11 se da la composición de aminoácidos esenciales de las proteínas de diversos alimentos. En las Figuras 1.6 y 1.7 se representan las cantidades necesarias de varios alimentos, para suministrar los requisitos del primero y segundo aminoácido limitante.

El primer problema es establecer la cantidad necesaria de cada aminoácido en la dieta, para lo cual se siguen varios criterios.

Se ha propuesto tomar como tipo la composición de aminoácidos de las proteínas del huevo, cuyo valor biológico es, aproximadamente, 100. Por otra parte, se recomienda, para el mantenimiento de un adulto normal, la ingestión diaria de cada aminoácido en las cantidades siguientes: isoleucina, 1,4 g; leucina, 2,2 g; lisina, 1,6 g; metionina, 2,2 g; fenilalanina, 2,2 g; treonina, 1,0 g; triptófano, 0,5 g; valina, 1,6 g. Finalmente, la FAO elaboró, en 1957, una pauta provisional, basada en los datos conocidos sobre las necesidades de cada aminoácido, expresada en gramos de cada aminoácido esencial, referidos a 100 g de una proteína ideal (Cuadro 1.12); esta pauta fue revisada en 1973.

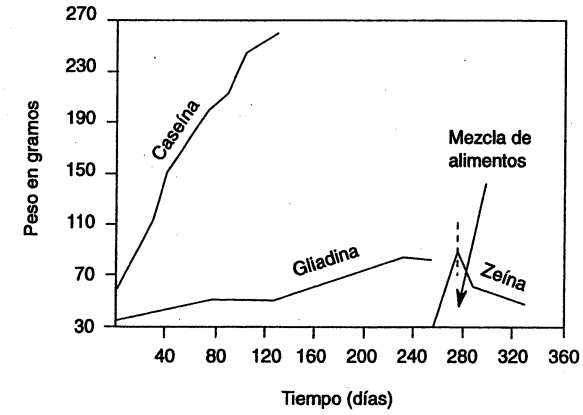


FIGURA 1.5. Curvas de crecimiento con alimentos que contienen una sola proteína.

CUADRO 1.11. Pauta de referencia de aminoácidos (g aminoácidos/100 g de proteína).

Pauta de referencia	FAO 1957	FAO 1973	Proteínas de la leche de vaca	Proteínas del huevo
Leucina	4,8	7,0	9,9	9,0
Isoleucina	4,2	4,0	6,4	6,8
Valina	4,2	5,0	6,9	7,4
Lisina	4,2	5,5	7,8	6,3
Metionina + cisteína	4,2	3,5	3,3	5,4
Fenilalanina + tirosina	5,6	6,0	4,9	6,0
Treonina	2,8	4,0	4,6	5,0
Triptófano	1,4	1,0	1,4	1,7
Aminoácido limitante	—	—	Aminoácidos azuf.	Ninguno
Coeficiente protéico	—	—	(100).3,3/4,2 = 79	100

En el Cuadro 1.11 se compara la pauta oficial con la composición, en aminoácidos esenciales, de las proteínas de la leche de vaca y del huevo. Las proteínas del huevo contienen, en 100 g, cantidades suficientes de todos los aminoácidos esenciales. Las de la leche de vaca son deficientes en los aminoácidos azufrados; se dice que éstos son "limitantes", en ésta proteína.

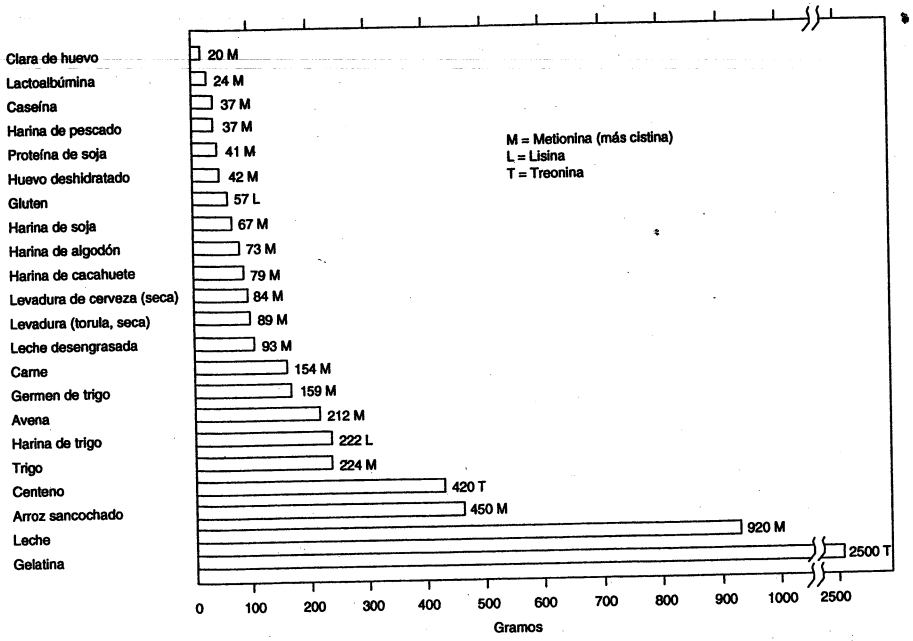


FIGURA 1.6. Cantidades de cada alimento (en gramos), que suministran las cantidades diarias, del primer aminoácido limitante, necesarias para mantener el balance de nitrógeno en un hombre adulto. (Datos de "Promi-ne: Isolated Soy Protein", Central Soya, Chemurgy Div., Chicago, III.)

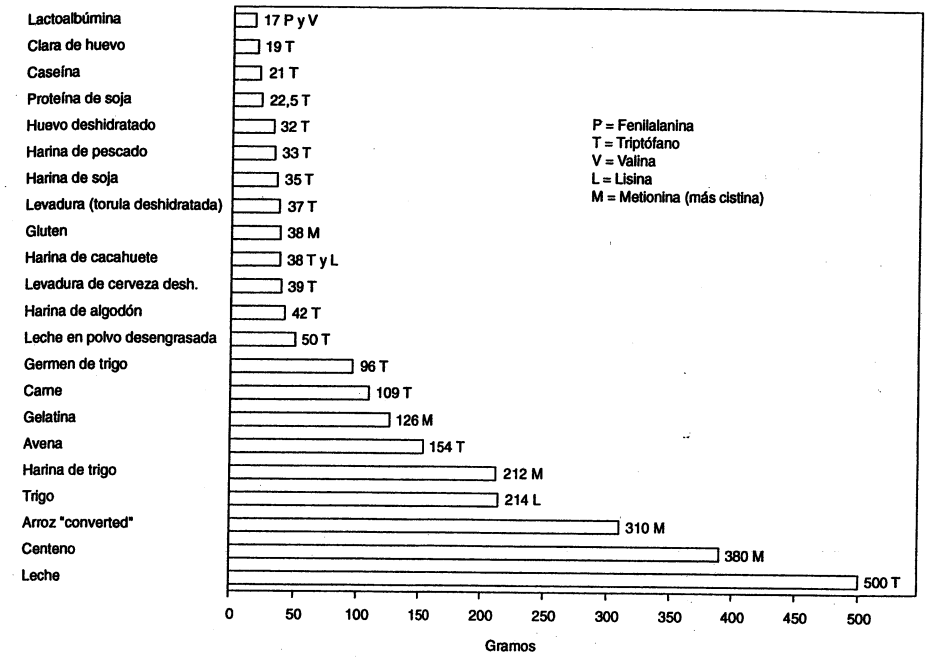


FIGURA 1.7. Cantidades de cada alimento (en gramos), que suministran las cantidades diarias, del segundo aminoácido, necesarias para mantener el balance de nitrógeno en un hombre adulto. (Datos de "Promine: Isolated Soy Protein", Central Soya, Chemurgy Div., Chicago, III).

Cuando no hay ningún aminoácido limitante, se da a la proteína un "coeficiente proteico" de 100. Cuando hay algún aminoácido limitante, se multiplica % el cociente de dividir los gramos del mismo en 100 g de proteína por los gramos de dicho aminoácido en la pauta de referencia. Por ejemplo, en las proteínas de la leche de vaca el coeficiente proteico es de 79. Si existe más de un aminoácido limitante, se toma el coeficiente proteico menor.

Este coeficiente proteico se aproxima al valor biológico determinado por el método de Thomas, lo cual significa que en la nutrición proteica se cumple la ley del mínimo, según la cual la proporción de los aminoácidos limitantes (o mínimos) define la asimilación de todos los demás (Figura 1.8).

Así pues, el aminoácido que ha de considerarse en primer lugar, en una proteína cuyo valor biológico es inferior al 100%, es aquel que se encuentra en menor proporción respecto a las necesidades. Este aminoácido se denomina "primer limitante" y determina la máxima proporción en que puede ser utilizada dicha proteína. Por ejemplo, si 100 g de una proteína suministran todos los aminoácidos esenciales en cantidad igual o superior a las necesidades de la pauta, excepto un aminoácido "A", del cual suministra únicamente la mitad, el valor biológico de la proteína quedará a la mitad, aproximadamente.

Como las proteínas del huevo tienen un valor biológico de 100, se ha supuesto que su contenido en aminoácidos es el ideal, y en muchos

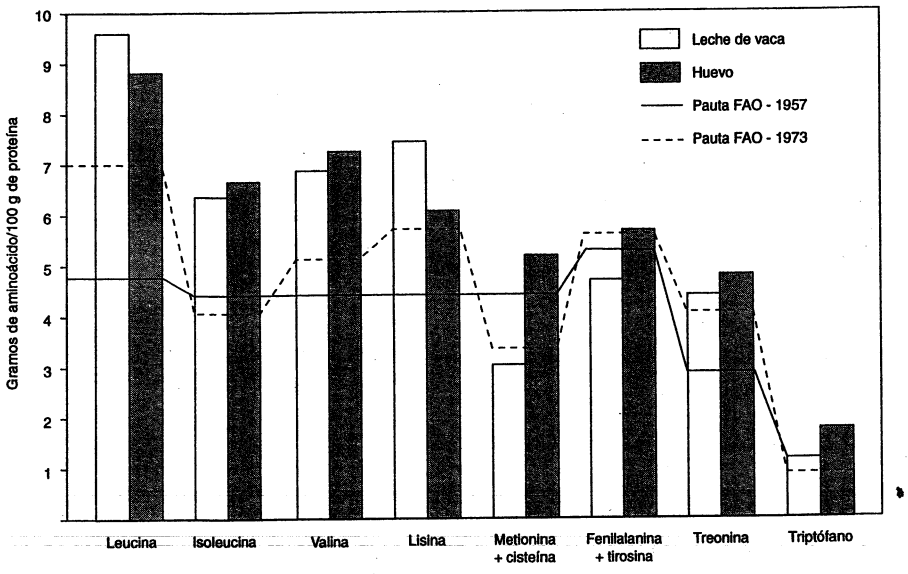


FIGURA 1.8. Aminoácidos esenciales en la proteína del huevo y de leche de vaca en relación con la pauta de referencia.

trabajos se comparan con ellos los aminoácidos de otras proteínas.

La Figura 1.9 indica la relación entre las deficiencias respecto a la proteína del huevo y los valores biológicos determinados sobre animales, de proteínas y sus mezclas.

Además del coeficiente proteico, se ha propuesto, como expresión de la calidad de una proteína, calculada a partir del análisis de aminoácidos, el llamado *índice de aminoácidos esenciales* o cociente entre la suma de los aminoácidos (AA) esenciales de la proteína en cuestión y los de la proteína completa de huevo. Así, el IAAE de las proteínas de huevo es 100; el de la caseína es 88; el de carne, 84; el de pescado, 80; el de la soja, 83, y el de trigo, 64; estos valores se corresponden bastante bien con los VB.

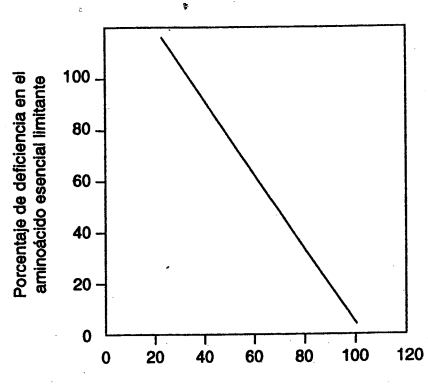


FIGURA 1.9. Correlación entre el valor biológico determinado en ratas y el porcentaje de deficiencia en el aminoácido esencial limitante.

También se usa la proporción de AA esenciales respecto al total de proteína.

Otra cuestión a tener en cuenta, es que la pauta óptima de AA es diferente para distintas edades. Así, se sabe que en los niños es necesario que cerca del 40% del conjunto proteico ingerido esté integrado por AA esenciales, mientras que en los adultos basta con el 15%. Esto significa que, probablemente, en los adultos se malgasta una gran proporción de AA esenciales (véase el Cuadro 1.12).

El análisis químico de aminoácidos esenciales no puede ser, a pesar de todo, absolutamente definitorio de la calidad nutritiva de una proteína. Ello se debe, principalmente, a las limitaciones impuestas por la digestibilidad. Puede suceder que un aminoácido existente, y que se valora después de la hidrólisis analítica in vitro, no sea liberado en la digestión fisiológica o esté en forma no utilizable. De aquí nace el concepto de aminoácido disponible o útil.

La lisina, que es en muchos casos el aminoácido limitante, está frecuentemente en forma no disponible. Esto se debe a que el grupo amino de la cadena lateral se combina con los grupos carbonilo de los azúcares o con otros grupos reactivos de otros componentes, sobre todo por el efecto de temperaturas elevadas o

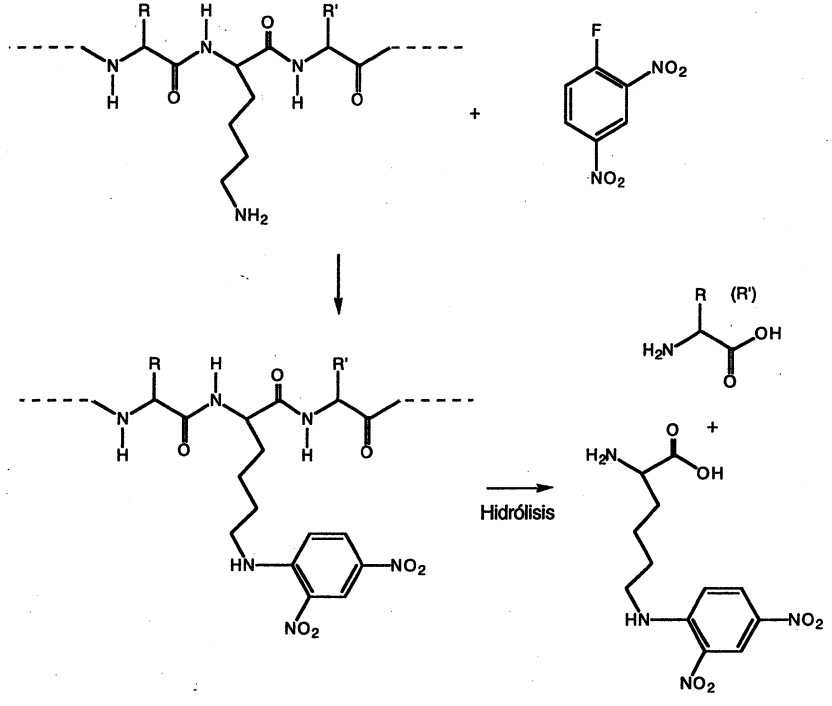


FIGURA 1.10. Reacción de la unidad de lisina con fluordinitrobenceno.

CUADRO 1.12. Necesidades diarias de proteínas totales y de AA esenciales en diversas edades (en mg/Kg de peso).

	Niños	Muchachos	Adultos
Fenilalanina+tirosina	146	22	12,1
Isoleucina	83	28	9,5
Leucina	135	42	12,5
Lisina	99	44	9,4
Metionina+cisteína	49	22	12,1
Treonina	68	28	6,5
Triptófano	21	3,3	2,9
Valina	92	25	10,7
Proteína completa	1.500	750	470

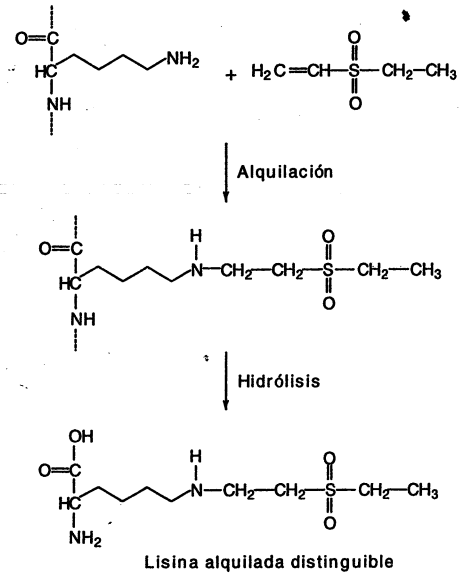
de almacenamientos largos. Por ello, los valores encontrados en la determinación química de la lisina, después de la hidrólisis ácida de la proteína, no se corresponden con la cantidad de lisina utilizable.

La determinación de lisina disponible puede hacerse, biológicamente, por el aumento comparativo del peso de un lote de ratas, o por el crecimiento del microorganismo Tetrahimena piriformis W. pero, generalmente, se hace por métodos químicos más rápidos y que dan una buena aproximación a los biológicos.

El método químico más corriente se basa en la reacción de la proteína con fluordinitrobenceno (FDNB) que se fija a los grupos ε-amino disponibles, la hidrólisis posterior y la determinación colorimétrica del dinitrofenil derivado de la lisina libre.

Sin embargo, generalmente, en el producto analizado existen otras sustancias que interfieren en la determinación; para evitar este inconveniente, se sigue el procedimiento siguiente:

1. Reacción del 1-fluor 2-4-dinitrobenceno con los grupos NH_2 de la lisina para formar la epsilon-DNP-lisina.
2. Hidrólisis ácida de la proteína.
3. Extracción con éter, con lo que se eliminan las sustancias solubles que interfieren en la determinación (la epsilon-DNP-lisina es insoluble en éter).
4. Medida de la extinción en la fracción acuosa. El valor obtenido corresponde a la epsilon-DNP-lisina y a las sustancias que interfieren, solubles en esta fracción.
5. Separación de la epsilon-DNP-lisina elevando el pH, formando un complejo con el cloroformiato de metilo y extrayendo con éter.
6. Lectura de la extinción del extracto acuoso resultante.
7. Cálculo de la diferencia de extinción entre los puntos 4 y 6 y comparación con una curva patrón.



Lisina alquilada distinguible

También se ha propuesto la alquilación del grupo ε-NH_2, con etilvinilsulfona, dando el derivado monosustituido y el disustituido.

Ambos derivados se separan y se miden, como picos bien definidos, en el analizador automático de AA, por cromatografía de intercambio iónico.

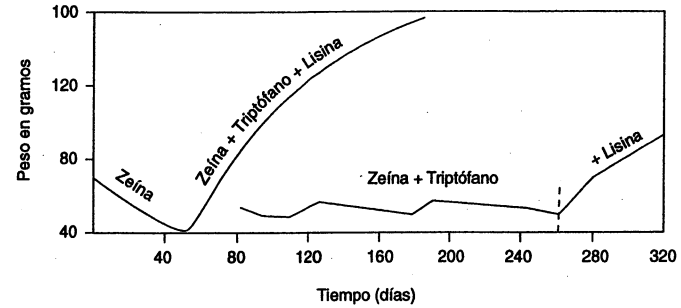


FIGURA 1.11. Curvas de crecimiento con zeína complementada con triptófano y lisina.

Para la biosíntesis proteica eficaz es necesario que todos los aminoácidos esenciales se absorban simultáneamente. Los animales experimentales pierden peso cuando se les suministran cinco aminoácidos esenciales en una comida y los restantes doce horas más tarde. A medida que la separación entre las dos comidas se hace menor, la pérdida de peso disminuye. La velocidad de crecimiento óptima se obtiene cuando se suministran juntos los ocho aminoácidos esenciales.

1.9.6. Complementación de proteínas

Las proteínas deficientes pueden corregirse complementando los aminoácidos limitantes hasta el nivel de la pauta óptima. Esto potencia al resto de la proteína, haciendo útil una cantidad de ella muy superior a la cantidad añadida del aminoácido limitante (Figura 1.11).

Los aminoácidos limitantes más frecuentes son la lisina y la metionina. El enriquecimiento de los cereales con lisina tiene un gran interés en los países cuya dieta está formada en gran proporción por aquéllos. En las dietas con leguminosas es más frecuente que el aminoácido limitante sea la metionina, y esta adición también es de gran interés.

Si dos proteínas incompletas tienen el aminoácido limitante distinto, pueden complementarse. Por ejemplo, en la Figura 1.12 se ve que la zeína del maíz y la lactoalbúmina pueden complementarse. Una dieta de zeína no permite el desarrollo normal, pero una dieta con 4-5% de lactoalbúmina y 13,5% de zeína

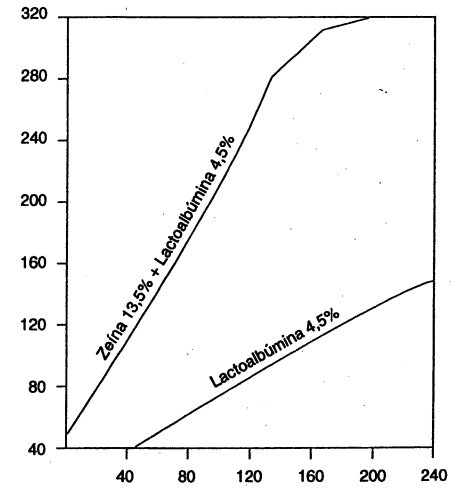


FIGURA 1.12. Efecto de la lactalbúmina como complemento de la zeína.

CUADRO 1.13. Complementación entre harina de guisantes (27,7% de proteína) y harina de maíz (11% de proteína) mezcladas en la relación 1:2.

	Contenido en aminoácido (porcentaje de la proteína)		
	Harina de guisante	Harina de maíz	Mezcla
Lisina	5,6	2,6	4,3
Metionina+cisteína	2,0	5,3	3,4
Aminoácido limitante	Metionina+cisteína	lisina	metionina+cisteína
VB por determinación	43	35	70
VB calculado a partir de los VB individuales	—	—	39
VB calculado a partir del contenido de metionina + cisteína	—	—	72

produce un crecimiento normal. De este modo, todo el contenido en aminoácidos de la zeína es aprovechado.

Por esta complementación, una mezcla de tres partes de maíz (VB 61) con una parte de leche (VB 85), que da un VB medio del 67, ofrece, experimentalmente, un VB de 76. Las proteínas del maíz están limitadas por la lisina, la cual está en exceso en la leche; la leche está limitada por la metionina, la cual abunda en el maíz.

La leche, la harina de soja o la de cacahuete, ricas en lisina, complementan las proteínas de la harina de trigo y mejoran el valor nutritivo de las proteínas del pan.

La mezcla de una parte de harina de guisantes y dos partes de harina de maíz da una pauta de aminoácidos más cercana a la óptima. Por esto, siendo ambas de bajo valor nutritivo, dan una mezcla de muy alta calidad. El maíz tiene un VB de 35 y la harina de guisantes de 43, pero la mezcla tiene un valor elevado (70).

En el Cuadro 1.13 puede verse la composición de aminoácidos limitantes, en los tres casos.

Por la escasez de alimentos proteicos de origen animal, sobre todo en los países subdesarrollados, la preparación de mezclas de proteínas vegetales que por complementarse tienen un elevado VB, es de gran interés y, en general, es muy importante la posibilidad de mejorar el valor nutritivo de los alimentos mezclando aquellos cuyas proteínas se complementan respecto a los aminoácidos esenciales.

En el Cuadro 1.14 se ve el efecto de la adición, al arroz, de distintas proteínas complementarias (ricas en lisina) en la mejora del coeficiente de eficacia proteica (PER).

Cuando se complementan proteínas para conseguir un mejor balance de aminoácidos, manteniendo la cantidad total de N en la dieta, existe una proporción óptima en la que el PER es máximo como consecuencia del balance óptimo.

CUADRO 1.14. PER de las proteínas de arroz complementadas con otras.

Adición a la dieta	PER
0	1,73
8% de harina de soja	2,88
8% de proteína de pescado	2,88
16% de caseína	3,22

Así, por ejemplo, las mezclas de maíz y soja alcanzan su PER máximo de 2,9 cuando la proporción de nitrógeno proteico es de 40% N de maíz/60% N de soja. Con el 100% de maíz el PER es de 1,6 y con el 100% de soja, es de 2,6. Los contenidos en lisina y AA azufrados quedan balanceados con dicha proporción 40/60.

APÉNDICE

El problema de la alimentación calórica y proteica de la población mundial

Las necesidades de alimentos para la creciente población mundial, preocupan a los grandes organismos internacionales, pero el problema de la dieta suficiente en calorías es mucho menos grave que el de la dieta proteica.

Para responder a la demanda de alimentos de esta población creciente, la producción debe aumentar considerablemente.

A pesar de las numerosas voces pesimistas, las metas son alcanzables, porque la tecnología ya existente puede resolver los problemas por vías muy distintas, unas agrícolas y otras industriales. Pensemos que Holanda, país superpoblado, puede alimentar a su población y además exportar un tercio de sus productos agrícolas. Si los EEUU tuvieran la misma productividad por hectárea que Holanda, podrían producir alimentos suficientes para todo el mundo.

Existen grandes diferencias entre los rendimientos agrícolas de explotaciones que utilizan tecnologías de vanguardia y los rendimientos nacionales medios, incluso en países desarrollados. Las variaciones pueden ser de 4:1 para el arroz, 8:1 para el trigo y 6:1 para el maíz. Las diferencias entre países son todavía mayores. Esto indica que se puede aumentar la producción de alimentos con las técnicas hoy conocidas. La cuestión, a escala mundial, estriba en alcanzar los niveles de producción europeos por unidad de superficie y mantener una ingestión diaria de calorías adecuada, con un tipo de dieta que no despilfarre los recursos. Con estas condiciones, la tierra cultivada actualmente puede soportar una población de cerca de 15.000 millones de personas.

Con el nivel actual de producción japonés, por hectárea, en Asia, y para una dieta de 3.000 calorías por persona y día, se podría sostener una población del doble de la actual.

Las tierras cultivadas son, aproximadamente, 1.500 millones de hectáreas, pero esta superficie podría más que duplicarse (2.000 millones de Ha más) si las inversiones necesarias pudieran ser realizadas por organizaciones internacionales eficaces (FAO).

Puede decirse que el problema del suministro de una dieta calórica adecuada, a una población humana creciente, tiene soluciones y puede resolverse con los conocimientos científicos actuales.

El mayor problema actual para la nutrición de la humanidad, es la escasez de proteínas de alto valor biológico, cuya producción tiene un rendimiento mucho menor que las de los alimentos vegetales, según se ve en el Cuadro 1.15.

CUADRO 1.15. Superficie necesaria para producir 100 Kg de proteínas en un año.

Producción vegetal	Superficie en Ha	Producción animal*	Superficie en Ha
Judías	0,2	Leche de vaca	0,9-2,23
Forraje	0,2-0,5	Carne	2,0-5,0
Cereales	0,47		

* Superficie de cultivo de forrajes para obtener 100 Kg de proteína animal.

Se calcula que el 50-60% de la población del mundo tiene una ingestión proteica por debajo de la dieta mínima recomendada por la FAO. Sin embargo, este mínimo está sujeto a revisión, con lo que la proporción de seres humanos con ingestión proteica deficiente sería menor. No obstante, encuestas diversas indican que más de 300 millones de niños muestran síntomas de deficiencia proteica.

La mayor deficiencia nutritiva del mundo en desarrollo es de proteínas. Esta deficiencia afecta al crecimiento físico y al desarrollo mental, reduce la resistencia frente a las enfermedades y acorta la esperanza de vida.

Aproximadamente el 60% de los alimentos del mundo proceden de seis cosechas: arroz, trigo, patatas, maíz, cebada y mijo. El arroz y el trigo son las principales, y aportan a la humanidad el 21 y el 20% de calorías respectivamente; ambas son deficientes en proteínas.

Así pues, el problema mayor para la alimentación de la humanidad es la escasez de proteínas, y sobre todo de proteínas de elevado valor biológico, ricas y completas en los aminoácidos esenciales.

De una proteína cuya NPU sea del 50% se desaprovecha la mitad y esto nos indica el valor que tiene, para la alimentación de la población humana, el complementar los aminoácidos de las proteínas vegetales, bien por adición o bien por mezclas complementarias. En los sucesivos capítulos veremos muchos ejemplos. Sin embargo, en los países más ricos, la dieta proteica es 60-80% más alta que la necesaria. Esto indica que, en estos paises, se malgastan proteínas de alta calidad, ingeridas en exceso, que se metabolizan como alimento calórico con alta eliminación de urea y mayor gasto metabólico. Además, las proteínas animales son mucho más caras: la producción de 1 Kg de proteínas de ganadería supone el consumo de 7 Kg de proteínas vegetales.

El estado actual de la tecnología de la producción agraria y de la obtención industrial de proteinas por cultivo de microorganismos, permitiría alimentar a una población mundial superior a la actual, pero para este fin sería necesaria una concepción socioeconómica global que hoy no existe y una política internacional, para el tercer mundo, basada en eficaces programas de educación y sanidad, *dinero* y tecnología para infraestructuras, y planes de I + D dirigidos a desarrollar tecnologías adecuadas para que puedan alcanzar una vida digna con sus propios recursos.

RESUMEN

1. El componente mayoritario del cuerpo humano es el agua, luego vienen las grasas y las proteínas. En el esqueleto, los componentes mayoritarios son el P y el Ca, en forma mineral de fosfatos. En cambio tenemos pocos hidratos de carbono (azúcares, polisacáridos) pero su papel metabólico es muy importante. Además hay otros elementos minerales en pequeña proporción.

2. Hay alimentos grasos como los aceites; ricos en hidratos de carbono como el arroz o las patatas o en proteínas como la carne y el pescado. El conocimiento de las necesidades diarias de estos componentes principales y de otros minoritarios es el objeto de la Ciencia de la Nutrición.

3. Las necesidades calóricas se suplen, principalmente, por los alimentos ricos en grasa e hidratos de carbono; una parte de ellas corresponde al metabolismo basal, o consumo de calorías en absoluto reposo; otra parte es la energía consumida en la digestión y transporte de los alimentos (Acción Dinámica Específica); el resto del consumo de energía depende del ejercicio físico o actividad del individuo. El valor calórico de los alimentos se mide por las Kc/g desprendidas en su combustión. Del equilibrio "calorías ingeridas/calorías consumidas" o balance energético, depende la acumulación o pérdida de grasa.

4. El papel principal de los hidratos de carbono de los alimentos (azúcares, almidón, lactosa, etc.) es suministrar glucosa o fructosa para su oxidación metabólica productora de energía; el exceso se metaboliza a triglicéridos o se almacena como glucógeno. También sirven para la biosíntesis de otras monosas y polisacáridos para el organismo (ribosa, desoxirribosa, ácidos urónicos, etc.). La celulosa, constituye la fibra de los alimentos y es importante para regular el movimiento intestinal.

5. El papel principal de la grasa de los alimentos es aportar calorías, pero algunos ácidos grasos insaturados son esenciales para la síntesis de compuestos indispensables.

6. Es importante, en los alimentos grasos, el contenido en colesterol que influye en la aterosclerosis (estrechamiento de las arterias) factor desencadenante del infarto de miocardio y del "ictus" cerebral.

7. El papel de las proteínas de los alimentos es suministrar los aminoácidos necesarios para la biosíntesis de las proteínas del organismo; parte de ellas para la renovación de los tejidos y parte para el desarrollo de los órganos en crecimiento. El exceso no consumido para la biosíntesis proteica se usa como alimento calórico y su N se excreta en forma de urea por la orina.

8. Las proteínas de la dieta deben suministrar, entre los 20 aminoácidos, ocho, llamados esenciales porque el organismo humano no los puede sintetizar. El valor biológico de un alimento proteico depende de la proporción de estos aminoácidos; la ausencia de alguno, hace que el alimento no sirva para la biosíntesis de proteínas corporales y se metabolice como alimento calórico.

2

VITAMINAS Y MINERALES

Además de los componentes vistos en el Capítulo 1, los alimentos han de aportar a la dieta varios compuestos orgánicos, en cantidades muy pequeñas pero indispensables para el mantenimiento del estado de salud; por razones históricas se llaman vitaminas.

Por otra parte, la dieta debe contener varios elementos minerales, necesarios para la vida (bioelementos) que forman parte de tejidos o forman parte de moléculas activas (enzimas, hormonas, etc.).

En este capítulo vamos a estudiar las necesidades de vitaminas y bioelementos, y las patologías carenciales que producen por su deficiencia, su papel fisiológico y su aportación por los distintos grupos de alimentos.

2.1. Conceptos generales sobre vitaminas. Un poco de historia

Las primeras ideas sobre microcomponentes de los alimentos que son esenciales para la salud, vinieron de la curación del escorbuto. Esta grave patología ya fue descrita por Hipócrates y alguien, mucho tiempo después, observó que se curaba con zumo de limón; en 1601, la Compañía de Indias introdujo el consumo de limones en sus barcos y en 1753 James Lind, describió la enfermedad y su curación con frutas y verduras.

En 1928, Albert Szent-Gyorgyi la aisló del pimentón; Haworth y Kaner identificaron su estructura y la llamaron ácido ascórbico. Luego T. Reichstein hizo la síntesis que todavía se usa para su fabricación.

Más decisivo, para asentar el concepto de vitamina, fue el conocimiento de la vitamina B_1 o aneurina.

El beriberi, enfermedad caracterizada principalmente por graves trastornos nerviosos, apareció, en las Indias Orientales Holandesas, cuando el arroz pulido blanco sustituyó al arroz moreno en la dieta. El almirante Takaki, cambió la dieta en la armada japonesa y eliminó el beriberi en la marinería.

A finales del siglo XIX, Eijkman estudió el problema en Java y provocó la primera avitaminosis experimental, en pollos alimentados con arroz blanco; la polineuritis provocada se curaba por la adición a la dieta de salvado, extracto de salvado o carne.

En unión de Hopkins, en Cambridge, en 1901, publicaron que la enfermedad se debía a la falta de una sustancia importante para el sistema nervioso. En 1926, Jansen y Donath aislaron el producto puro.

Hopkins lanzó la idea fundamental de que en algunos alimentos, había microfactores necesarios para la salud, y Funk propuso el nombre de vitaminas.

Eijkman y Hopkins recibieron el premio Nobel en 1929. Luego, mediante experiencias con dietas carenciales, se fueron descubriendo las demás vitaminas, que veremos a continuación.

Así se llegó al conocimiento de las "enfermedades carenciales", cuya causa era la carencia o escasez de algún componente de la dieta, necesario para la vida. El primero que se descubrió era una amina y, desde entonces, a todos estos nutrientes vitales orgánicos se les llama vitaminas.

Una vitamina es un compuesto orgánico esencial para el metabolismo y el mantenimiento del estado de salud, que hay que ingerir con la dieta porque el organismo humano no lo puede sintetizar. La mayor parte de ellos son sintetizados por las plantas y microorganismos; otros sólo por microorganismos.

Algunos de ellos, necesarios para el hombre, se sintetizan por la flora intestinal y su ingestión puede reducirse; pero cuando se toman antibióticos que destruyen la flora bacteriana, puede haber carencia.

La flora del rumen, en los rumiantes, es también una fábrica de vitaminas para el animal.

Algunas enfermedades carenciales no se encuentran en el hombre y sí en animales como pollo, ratas, etc.; otras, en cambio, se dan en el hombre y algunos animales y no se dan en otros. Por ejemplo, la vitamina C no es necesaria para las ratas, pollos, perros, etc., y sí lo es para el hombre, los primates, el cobayo y el caballo.

Las vitaminas son indispensables porque son cofactores de enzimas esenciales del metabolismo humano. Su carencia se traduce en la falta de actividades enzimáticas trascendentales, con alteraciones metabólicas graves, que dan lugar a sintomatologías diversas.

Así como la especificidad de las enzimas es grande, la especificidad de las coenzimas no lo es; una misma vitamina es factor coenzimático de un buen número de enzimas, cuya especificidad reside en la proteína enzimática. Esto hace que la carencia de una vitamina afecte a reacciones metabólicas diversas y produzca efectos patológicos múltiples.

Las carencias vitamínicas suelen producir algunos síntomas generales y comunes: retraso en el crecimiento, cansancio, anorexia, malestar, síntomas nerviosos, menor resistencia a enfermedades, etc.; y otros específicos: diferentes tipos de dermatosis y de anemias, hemorragias, etc.

El conocimiento de la dosis diaria recomendable (RDA) es difícil y los organismos oficiales relacionados con la salud, basándose en los datos que los investigadores van obteniendo, las fijan periódicamente; varían de unas vitaminas a otras dentro de un margen muy amplio, entre unos pocos microgramos y varias decenas de mg. Durante el embarazo y la lactancia se aumenta la dosis y los alcohólicos y las mujeres que toman anticonceptivos necesitan también un suplemento de vitaminas del grupo B.

Las vitaminas que aportan los alimentos naturales se destruyen, en mayor o menor proporción, durante los procesos industriales de elaboración y en la preparación culinaria. Su sensibilidad a los distintos agentes físicos y químicos que intervienen, es muy variable pero casi siempre importante y, sobre todo, hay que considerar los siguientes:

- Inestabilidad a temperaturas elevadas (escaldado, pasterización, esterilización por calor, cocción, etc.).
- Pérdidas por lavado de vitaminas solubles en agua (lavados, escaldado en agua, cocción). Una buena práctica culinaria es aprovechar los líquidos de cocción de alimentos, incluso de los vegetales, que contienen cantidades importantes de vitaminas, minerales, aminoácidos, peptidos y proteínas solubles.
- Inestabilidad al oxígeno, sobre todo en presencia de iones metálicos (Fe^{3+} y Cu^{2+} principalmente) o de oxidasas; por eso, una práctica corriente en la industria de alimentos es la desaireación y el secuestro de iones metálicos o su prevención evitando el contacto con superficies atacables.
- Pérdidas por separar y desechar porciones ricas en vitaminas (pelado, filtración, molienda y cribado, etc.).

A pesar de todas las causas de inestabilidad, las vitaminas resisten más que las enzimas y microorganismos que se trata de destruir en los tratamientos térmicos. En una pasterización se inactivan las enzimas y se destruyen las bacterias, mohos y levaduras, mucho antes que las vitaminas. La estabilidad de éstas se mide por el T121 que es el tiempo necesario para descomponer el 90% de la vitamina a 121 °C; el T121 depende mucho del pH del medio y de la naturaleza de la vitamina. El tiempo de muerte térmica de los microorganismos contaminantes y el de inactivación de las enzimas (peroxidasas, oxidasas, lipasas, etc.) es mucho menor y estas relaciones deben conocerse para cada alimento fabricado. Las pérdidas de vitaminas son menores con los tratamientos a temperatura alta y tiempo corto ("uperización", procesos Ultra High Temperature-UHT).

Las vitaminas se suelen dividir en dos grandes grupos: las hidrosolubles y las liposolubles. Las primeras se eliminan bien por la orina, no suelen acumularse en los tejidos y las sobredosis no suelen ser tóxicas. Las liposolubles sí se acumulan y hay que considerar cuidadosamente la posibilidad de sobredosis tóxicas.

2.2. Las vitaminas hidrosolubles

Las más importantes son el ácido ascórbico (vitamina C), las del grupo B y el ácido fólico.

2.2.1. La vitamina C (ácido ascórbico)

El escorbuto es una patología grave, conocida desde siglos, que se hizo más común cuando, a partír del siglo XV, comenzaron las navegaciones largas; las tripulaciones consumían, durante mucho tiempo, dietas de carne seca sa-

CUADRO 2.1. Principales vitaminas.

Vitaminas	Nombre	Sinónimo	DDR	Proceso bioquímico
Hidrosolubles	Vitamina C	Ácido ascórbico	60 mg	Síntesis del colágeno
	Vitamina B_1	Tiamina-aneurina	1-1,5 mg	Cocarboxilasa
	Vitamina B_2	Riboflavina-lactoflavina	1,2-1,6 mg	Codeshidrogenasa
	Factor P.P.	Niacina Nicotinamida	15-20 mg	Transporte de H. deshidrogenasas
	Vitamina B_6	Piridoxina Piridoxal	2-2,3 mg	Metabolismo aminoácidos aminotransferasas
	Vitamina B_{12}	Cobalamina	2-3 µg	Transmetilación - Síntesis de ac. timidílico y DNA
	Ácido fólico	Folacina	400-800 µg	Transmetilación
Liposolubles	Vitamina A	Retinol	1-2,5 mg	Biosíntesis de cartílagos y hormonas sexuales. Fisiología de las mucosas y de la retina
	Vitamina D	Calciferol	5-10 µg	Regulación de la calcemia. Formación de los huesos
	Vitamina E	Tocoferol	10-20 mg	Captador de peróxidos
	Vitamina K	Fitoquinona	0,2-3 mg	Formación de protrombina. Coagulación de la sangre

lada y galletas y ningún alimento vegetal fresco. Adquirían una enfermedad caracterizada por hinchazón de las piernas, fatiga, hemorragias, encias sangrantes e inflamadas, pérdida de dientes, etc., que provocaba la muerte de una gran parte de la tripulación.

Algunos navegantes observaron que los vegetales frescos eran preventivos del escorbuto y curativos en forma espectacular y en el siglo XVIII ya se recomendaba incluir limones en la ración de los barcos; la escuadra inglesa lo hizo obligatorio a final del siglo XVIII (típica lentitud administrativa). Sin embargo, ya en el siglo XX aún se producían muertes por escorbuto como las registradas en la expedición de Scott, al Polo Norte, a principios del siglo. Todavía ahora, hay escorbuto en algunas comunidades marginales con dietas muy deficientes.

En la primera década del siglo XX ya se tenía clara la índole carencial del escorbuto (ha sido la enfermedad carencial más antiguamente descrita) y que la causa era la falta de un componente indispensable en la dieta.

En 1928, Szent-Gyorgyi, aisló el compuesto activo que, por su carácter ácido y con referencia a su enfermedad carencial, se llamó ácido ascórbico. Luego T. Reichstein realizó su síntesis, en 1937, que todavía se usa hoy para su obtención industrial y la vitamina C cristalizada es un producto comercial barato.

La estructura del ácido ascórbico (Figura 2.1) está relacionada con las L-hexosas y se caracteriza por un grupo enodiol en el que reside su propiedad redox y por el grupo carboxilo el cual está, normalmente, en forma de lactona.

El ácido ascórbico es reductor por su grupo enodiol y al oxidarse se convierte en ácido dehidroascórbico (Figura 2.2).

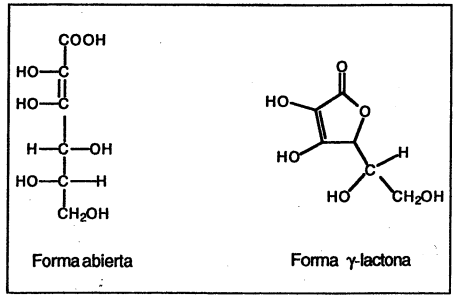


FIGURA 2.1. Ácido ascórbico.

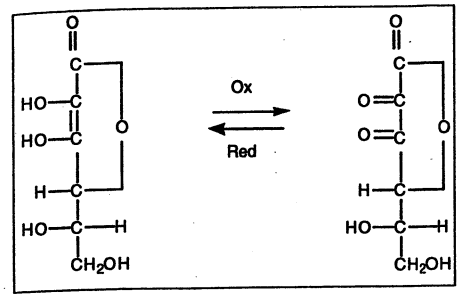


FIGURA 2.2. Equilibrio Redox del ácido ascórbico.

El ácido dehidroascórbico es también una forma activa de la vitamina C que, en las células, juega en el equilibrio redox. La alteración siguiente produce dicetonas de pentosas por descarboxilación y con ello se inicia una degradación posterior que produce polímeros oscuros (melanoides) con o sin participación de aminoácidos.

La hipovitaminosis C se manifiesta por los síntomas de cansancio, debilidad, inflamación en las piernas, neurosis, inflamación en las encias y pérdida de dientes, hemorragias por fragilidad en los capilares, dermatosis, dificultad para la cicatrización de las heridas y otros. La carencia grave produce el escorbuto y la muerte.

El papel de la vitamina C en el metabolismo ha permanecido oscuro durante mucho tiempo. Su participación en reacciones de oxirreducción según el esquema de la Figura 2.2 se ha supuesto siempre.

Más tarde se ha descubierto su papel en la biosíntesis del colágeno y, por tanto, en la integridad del tejido conjuntivo. El ácido ascórbico participa en las reacciones de oxidación de los aminoácidos prolina y lisina a hidroxiprolina e hidroxilisina, ambos fundamentales en la cadena del colágeno, lo que explica los síntomas hemorrágicos y de fragilidad capilar, el ablandamiento e inflamación de tejidos, etc.

También participa en otras oxidaciones: de esteroides para ácidos biliares, de tirosina para nor-adrenalina, de medicamentos y toxinas para su eliminación por la orina, etc.

También se le atribuye el papel de captador de radicales peróxido en las células, lo cual es importante porque estos radicales degradan las membranas y contribuyen al envejecimiento celular.

La dosis diaria recomendable (RDA) es de 60 mg, que se considera insuficiente por muchos nutrólogos que recomiendan 120 mg diarios; la cantidad acumulada en todos los tejidos de un hombre adulto, se calcula en 1.500 mg. Para los fumadores, las mujeres que toman anticonceptivos y en periodos de cicatrización de heridas se necesita una dosis mayor.

La vitamina C abunda en las coles, cítricos, fresas, acerolas, grosellas, etc., y está en todas las hortalizas y frutas; en cambio, los cereales no son fuente de vitamina C.

Linus Pauling y un grupo de investigadores, defienden que dosis muy altas de vitamina C (2-3 g/día o más) tienen efectos beneficiosos para la salud: resistencia a resfriado, gripe y otras enfermedades víricas; menor incidencia de aterosclerosis, efecto antihistamínico, mejora del estado general y hasta resistencia aumentada a ciertos tipos de cáncer. Sin embargo, estas ideas no son compartidas por la mayor parte de los nutrólogos e incluso las estadísticas de sus efectos sobre el catarro ordinario, dan resultados contradictorios.

Otros datos indican la conveniencia de dosis altas: los animales autosuficientes sintetizan entre 1 y 10 g/día; los gorilas ingieren unos 4 g diarios y datos arqueológicos humanos dan valores de ingesta de 0,4 a 2 g.

Ahora bien, sí que es cierto que, en estados febriles y en enfermedades infecciosas, desciende la tasa de vitamina C en sangre y parece necesario un importante incremento de la dosis.

También parece interesante el efecto antioxidante de dosis altas, como captador de radicales peróxido en los tejidos.

Con dosis altas de ácido ascórbico, más del 90% se excreta inalterado por la orina y una pequeña parte se metaboliza a ácido oxálico, lo que, para algunos, supone un peligro de cálculos renales de oxalato cálcico.

Cuando se toman dosis altas de vitamina C, el organismo se adapta a una mayor eliminación y, en consecuencia, cualquier reducción de la dosis no debe hacerse bruscamente sino poco a poco, en 15-20 días.

El ácido ascórbico es inestable frente al O_2, sobre todo en presencia de iones Cu^{2+} y Fe^{3+} y de oxidasas, lo que exige precauciones especiales en los procesos industriales. La oxidación es rápida en caliente y a pH básicos.

Con la luz, en presencia de riboflavina y O_2, también se oxida rápidamente. En los lavados y escaldados con agua y en la cocción culinaria de vegetales también se pierde.

En general, las pérdidas de vitamina C en los procesos industriales y en la cocina son muy grandes.

La vitamina C se valora por su poder reductor frente a un colorante azul: el 2-4 diclorofenol-indofenol. Cuando el ácido ascórbico se oxida irreversiblemente produce cetonas reductoras de composición poco definida que se llaman reductonas. Las reductonas interfieren en la valoración de la vitamina con 2-4 diclorofenol-indofenol, dando valores falsos por exceso. Un método adecuado es separar las reductonas por cromatografía con una pequeña columna de alúmina y valorar la fracción que lleva ácido ascórbico.

2.2.2. *Vitamina B_1 (Tiamina, Aneurina)*

La vitamina B_1 es también una de las piedras angulares de la historia de las vitaminas.

A finales del siglo XVIII apareció en las Indias Holandesas una enfermedad caracterizada por alteraciones graves del sistema nervioso, temblor y debilidad muscular, que se llamó el "beriberi". El químico holandés Eijkman descubrió que la enfermedad estaba relacionada con el consumo de arroz blanco pulido, que los que consumían arroz moreno sin pulir no contraían la enfermedad y que ésta se curaba con extractos de salvado de arroz. En 1926, Jansen y Donath aislaron el principio activo, en 1936 R. R. Williams hizo la primera síntesis después de aclarar su estructura y hoy se produce industrialmente en grandes cantidades.

En la Figura 2.3 se muestra la estructura de la tiamina.

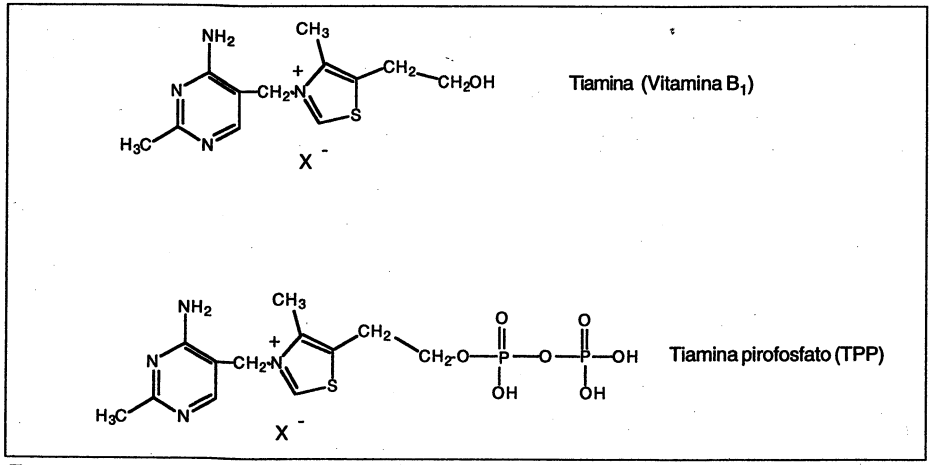


FIGURA 2.3. Estructura de la tiamina, en forma de sal, y del pirofosfato de tiamina que es la forma coenzimática activa.

Contiene un grupo de pirimidina y otro de tiazol, unidos por un $-CH_2-$, y varios sustituyentes; el nitrógeno del tiazol es cuaternario y lleva una carga positiva, de modo que la tiamina es el catión de una sal; el núcleo de tiazol es el más reactivo y responsable de las alteraciones de la vitamina.

La deficiencia en tiamina produce neuritis, descoordinación de las extremidades, irritabilidad, debilidad muscular, fatiga, etc., y la carencia produce el beriberi grave y la muerte.

La vitamina B_1 es coenzima de un buen número de carboxilasas que son esenciales en el metabolismo de los hidratos de carbono; los síntomas nerviosos son la consecuencia de la alteración del metabolismo de la neurona, más sensible. La vitamina es fosforilada y se une a la proteína enzimática como pirofosfato de tiamina (cocarboxilasa) (Figura 2.3).

Los requerimientos diarios dependen de la ingestión de alimentos calóricos y se recomienda una dosis de 0,5 mg/1.000 Kcal o un total de 1-1,5 mg/día. Se calcula que el depósito en los tejidos corporales es de unos 30 mg que, en su mayor parte, esta como fosfato.

La tiamina se encuentra en muchos alimentos y una dieta variada asegura, casi siempre, una ingestión suficiente; está en los cereales enteros pero escasea en los refinados, y abunda en las legumbres, nueces, hígado, carnes, leche, huevos, etc.

En algunos países, donde la dieta es principalmente de cereales, se enriquecen con tiamina sintética las harinas y el arroz.

La vitamina B_1 es inestable a pH neutro y alcalino, y al calor; por ejemplo, a 120 °C se destruye el 50% en una hora. Se inactiva por los nitritos y por los bisulfitos, lo que hay que tener en cuenta porque estos son aditivos conservadores muy utilizados. Se pierde en las operaciones de lavado y en la cocción culinaria.

2.2.3. *Vitamina B_2 (Riboflavina, lactoflavina)*

En la Figura 2.4 se observa la estructura de la riboflavina.

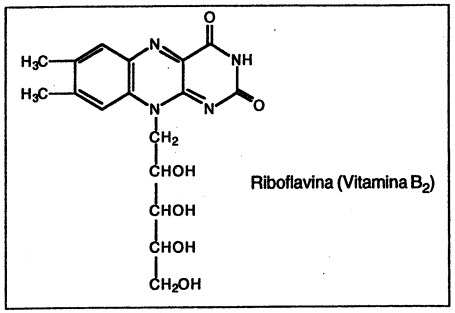


FIGURA 2.4. Estructura de la riboflavina.

Tiene un anillo de pirazina acoplado por un lado con otro de pirimidina y por el otro con uno bencénico (núcleo de pteridina), y una cadena de ribitol, el polialcohol derivado de la ribosa; por la conjugación de enlaces dobles tiene un fuerte color amarillo. En las células, la riboflavina está en las formas de "flavin-mononucleótido" (FMN) y "flavin-adenin-dinucleótido" (FADN) (Figura 2.5).

La riboflavina funciona como un sistema redox por captación y pérdida de H_2, como se observa en la Figura 2.6.

El FMN y el FADN son dos cofactores de deshidrogenasas trascendentales en la fosforilación oxidativa productora de ATP (ciclo tricarboxílico y cadena respiratoria).

La deficiencia de riboflavina produce retraso en el crecimiento, disminución de las defensas, alteraciones de las mucosas, sobre todo de la boca y de la lengua, dermatitis, etc.

La dosis recomendada es de 0,6 mg/1.000 Kcal ingeridas o 1,2-1,6 mg/día.

Se encuentra en la leche, hígado, carnes, huevos, cereales enteros, legumbres y verduras. Se produce industrialmente por síntesis y se utiliza en algunos países para enriquecer harinas y arroz.

A pH ácido es bastante estable, incluso con calor, pero en medio básico es muy inestable; se altera por la luz solar inactivándose.

Puede catalizar la oxidación de otras vitaminas como el ácido ascórbico.

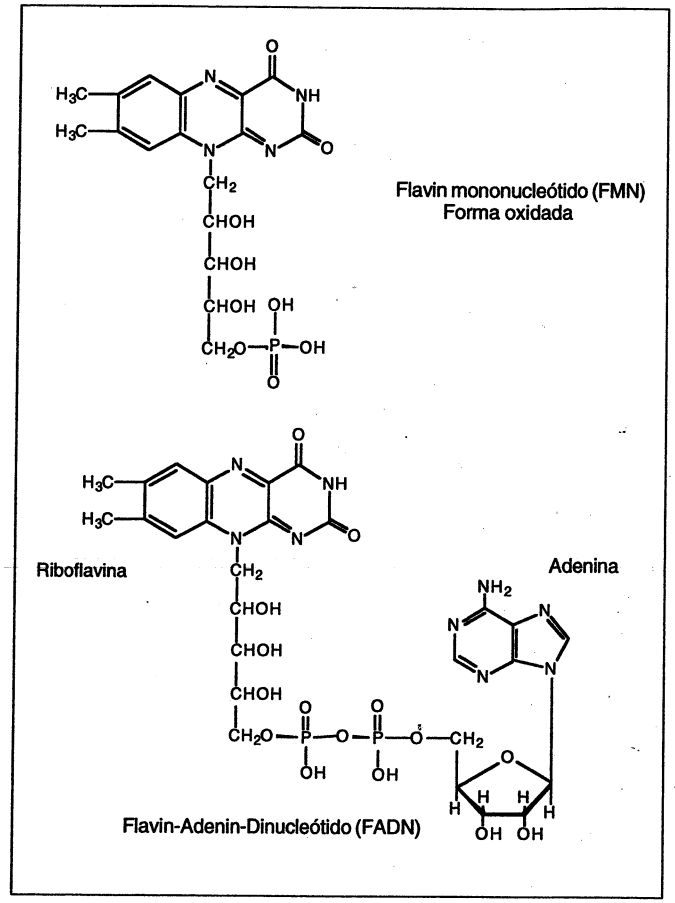


FIGURA 2.5. Estructuras del FMN y del FADN.

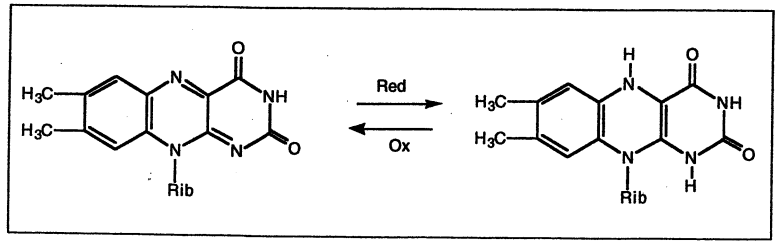


FIGURA 2.6. Sistema de oxirreducción de la riboflavina.

2.2.4. La Niacina (Nicotinamida, factor PP)

La pelagra, conocida también como enfermedad de la lengua negra, se curaba con extractos de hígado y de ellos aisló Elvehjem, la nicotinamida activa.

La estructura de la niacina se ve en la Figura 2.7; el ácido nicotínico también es activo.

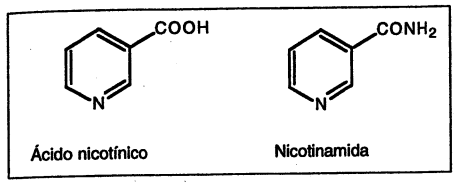


FIGURA 2.7. Estructura de la nicotinamida y del ácido nicotínico.

La niacina forma parte de dos coenzimas importantes el NADH y el NADPH (Figura 2.8), que intervienen en las deshidrogenaciones del metabolismo oxidativo.

Los síntomas de deficiencia de niacina son: debilidad, anorexia, diarrea, trastornos nerviosos, dermatitis, piel escamosa oscura y lengua negra.

La dosis recomendada es de 6,5 mg/1.000 Kcal o 15-20 mg/día; el ácido nicotínico libre es igualmente activo porque se transforma en la amida, pero el ácido nicotínico es vasodilatador y produce rubefacción.

Se encuentra en hígado, carnes, leche, huevos, peces, cereales enteros, nueces y otros frutos secos, levadura, etc. El triptófano se metaboliza parcialmente en el organismo dando niacina, (60 mg de triptófano rinden 1 mg de niacina); por eso, los alimentos ricos en triptófa-

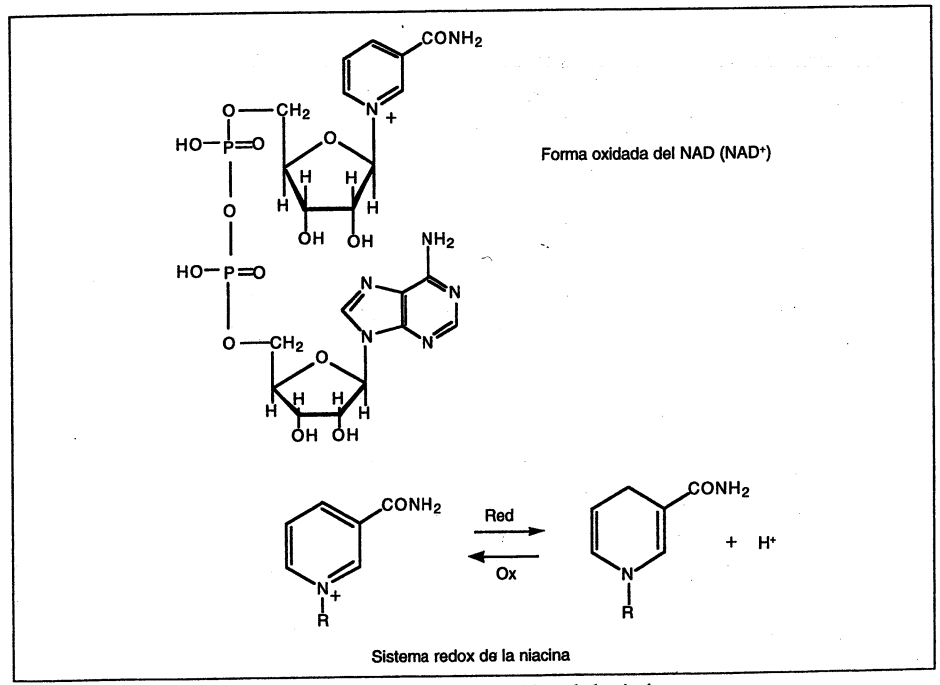


FIGURA 2.8. Formas coenzimáticas de la niacina.

no, como la leche, permiten dosis más bajas de niacina.

El maíz contiene mucha niacina, pero ligada a una proteína de forma no utilizable por el organismo; la costumbre suramericana de tratar la harina de maíz con cal, para hacer tortas, libera la niacina y es un ejemplo de dietética popular basada en la tradición.

La niacina es una de las vitaminas más estables; es resistente al calor, a los cambios moderados de pH y al O_2.

2.2.5. La vitamina B_6 (piridoxina, piridoxal, piridoxamina)

Entre las vitaminas que fueron descubriéndose en los años treinta y cuarenta es de las más importantes la piridoxina.

En la Figura 2.9 se muestra la estructura de la piridoxina, que es simplemente una piridina sustituída; otras formas activas son el piridoxal y la piridoxamina.

En las células, la piridoxina es oxidada y fosforilada y el fosfato de piridoxal es la coenzima de muchas enzimas indispensables para el metabolismo de los aminoácidos (aminotransferasas, carboxilasas, desaminasas, etc.), y participa en la biosíntesis de porfirinas (hemo, etc.), noradrenalina y serotonina, en la transformación de triptófano en ácido nicotínico, etc. Uno de los síntomas típicos de deficiencia de B_6 es la excreción urinaria de aminoácidos.

El piridoxal participa en alrededor de setenta reacciones enzimáticas de muchas pautas metabólicas; en todos los casos, el efecto catalítico comienza por la reacción entre el grupo aldehido de la coenzima y el grupo amino del aminoácido, seguido de ruptura y sustitución.

Los síntomas de hipovitaminosis B_6 son trastornos nerviosos, insomnio, debilidad, cansancio, dermatosis y anemias microcíticas (eritrocitos pequeños y con poca hemoglobina), etc.

La dosis recomendada es de 2-2,2 mg/día.

Se encuentra en hígado, carnes, pescados, leche, huevos, cereales enteros, legumbres y algunas verduras.

Es estable al calor y a variaciones moderadas del pH y es inestable al oxígeno y a la luz solar.

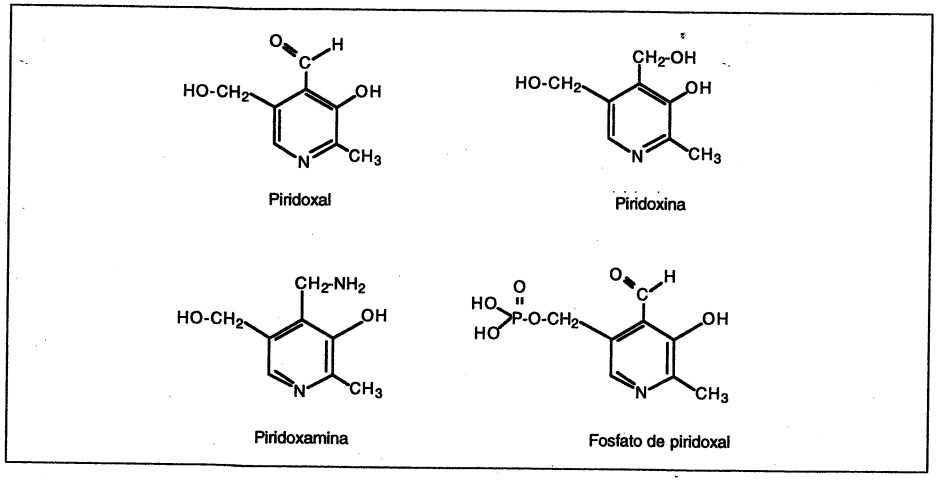


FIGURA 2.9. Estructura de la piridoxina, piridoxal, piridoxamina y fosfato de piridoxal.

El piridoxal reacciona con los aminoácidos y péptidos, por el grupo aldehido (formación de iminas con los grupos $-NH_2$) y de ese modo se inactiva, tanto en tratamientos térmicos como en el almacenamiento. Para enriquecer alimentos se debe usar la piridoxina, que es más estable.

2.2.6. La vitamina B_{12} (cobalamina) y el ácido fólico (folacina)

Estos dos micronutrientes esenciales están metabólicamente relacionados, como sus carencias, y dan algunos síntomas semejantes.

La vitamina B_{12} se descubrió al estudiar la causa de un tipo de anemia que se cura con hígado crudo; junto al factor aportado por el hígado (factor extrínseco) hace falta otro, segregado por la pared del estómago (factor intrínseco) que es indispensable para la absorción del primero.

Del hígado crudo se obtuvo el principio activo (1948), cuya estructura vemos en la Figura 2.10; es la vitamina más complicada que se conoce. Tiene un núcleo de tipo porfirínico que lleva ligado un ion de cobalto; además, el cobalto está ligado a un grupo de bencimidiazol que a su vez está unido a un anillo de ribosa-fosfato por un enlace glucosídico. R es generalmente un –OH (hidroxicobalamina) o un $-C{\equiv}N$ (cianocobalamina). Esta estructura fuertemente resonante, le da su color rojo.

Esta estructura fue descubierta por Hodgkin en 1963 y su síntesis total realizada por Woodward en Harvard y Eschenmosser en Zurich y publicada en 1973, tras doce años de trabajo, es quizás el hito más señero de la historia de la química orgánica. Esta síntesis de más de 90 pasos no es industrial. La vitamina B_{12} se obtiene, en escala comercial, por fermentación ya que se conocen varios microorganismos que la producen, pero es muy escasa en las plantas.

La deficiencia de B_{12} produce anemia megaloblástica caracterizada porque, en la médula ósea, aparecen eritrocitos de gran tamaño, lo que va acompañado de graves trastornos generales.

La vitamina B_{12}, para ser absorbida, ha de unirse a una glicoproteína estomacal (factor intrínseco) y luego liga una molécula de desoxiadenosina que sustituye al grupo OH (R) en el cobalto, siendo la d-adenosilcobalamina la forma coenzimática. Es indispensable para varias reacciones de transmetilación como la transformación de cisteína en metionina, en el metabolismo de ácidos grasos y, sobre todo, para la formación de ácido d-timidílico necesario para la biosíntesis del DNA. Su deficiencia inhibe la duplicación celular y explica la formación de megaloblastos. En esta formación de timidina, la vitamina B_{12} actúa en conexión con el ácido fólico, como veremos más adelante.

La dosis recomendada es sólo de 2-3 μg/día y se almacena en el hígado.

Algunas personas no absorben la cobalamina y tienen anemia perniciosa porque no sintetizan, en la pared estomacal, el factor intrínseco, bien por causas genéticas, por vejez, por gastrotomía, etc. En estos casos se utiliza la administración parenteral.

La vitamina B_{12} se encuentra en hígado, carnes, mariscos, huevos, leche, levadura, etc., pero no en vegetales.

Es estable al calor a pH 5-6 y se altera por la luz; en sus mezclas con vitaminas C y B, hay reacciones cruzadas y hay que evitarlas en los preparados vitamínicos.

El ácido fólico, está también relacionado con la transmetilación y en algunas reacciones metabólicas actúa conjuntamente con la vitamina B_{12}.

En la Figura 2.11, se muestra la estructura del ácido fólico y de su forma coenzimática el ácido tetrahidrofólico (THFA).

El ácido fólico tiene un núcleo de pteridina (anillo de pirimidina acoplado a otro de pirazina) (ver la vitamina B_2) y este núcleo se une al ácido p-aminobenzoico y al glutámico (ácido pteroil-glutámico).

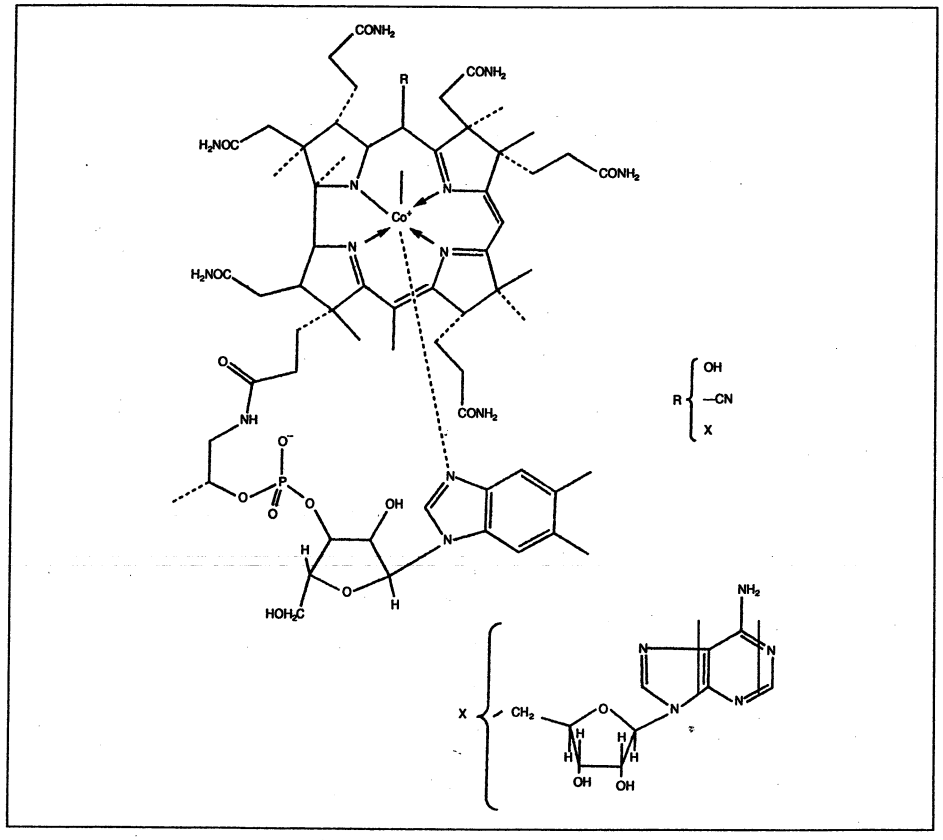


FIGURA 2.10. Estructura de la cobalamina.

La deficiencia de ácido fólico produce una anemia parecida a la de la vitamina B_{12} que se da con más frecuencia en el embarazo.

El ácido fólico interviene en las reacciones metabólicas de transferencia de grupos C-1 (metilo y formilo principalmente) y en la biosíntesis de ácido timidílico necesario para el DNA, y de bases púricas. Cuando es absorbido se reduce por el NADPH a tetrahidrofólico (Figura 2.11) y éste es transportador de metilos con intervención de la metionina y de la vitamina B_{12}.

Cuando hay carencia de B_{12} hay acumulación de metil-tetrahidrofólico que queda fuera del ciclo y, por tanto, inactivo. De este modo la carencia de vitamina B_{12} induce carencia de ácido fólico.

La dosis recomendada es 400-800 μg/día y sus carencias son raras porque se encuentra en muchos alimentos: en hojas vegetales frescas (de donde su nombre), en naranjas, nueces, hígado, carnes, cereales enteros y levadura.

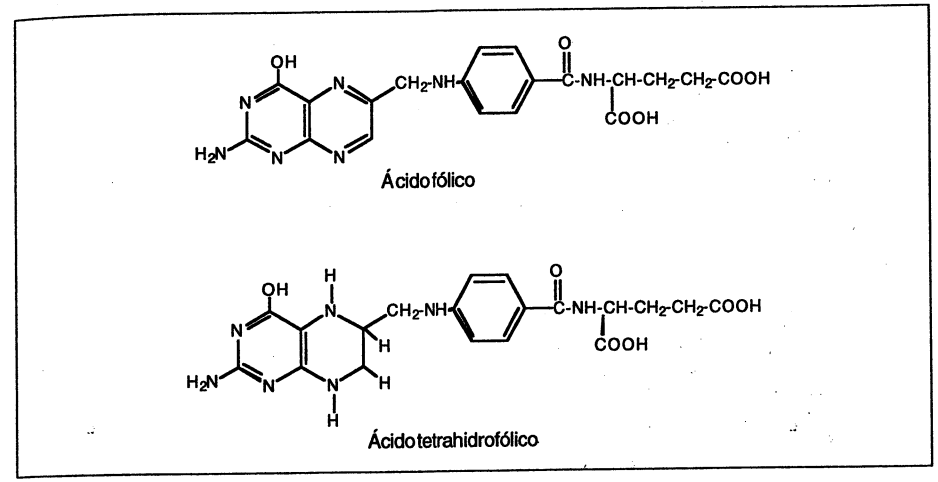


FIGURA 2.11. Estructuras de los ácidos fólico y tetrahidrofólico (THFA).

En los vegetales se pierde con las aguas de cocción; es relativamente estable al calor pero en presencia de O_2 se inactiva; es inestable a pH ácidos y básicos.

2.2.7. *Vitaminas necesarias para el metabolismo normal, que no son causa de problemas nutricionales para el hombre*

Algunas vitaminas abundan en una amplia serie de alimentos o son sintetizadas por la flora intestinal y absorbidas; así, no se han observado, en el hombre, enfermedades carenciales relacionadas con ellas, salvo en casos extremos de malnutrición cuyas patologías son graves y complejas.

Las mejor conocidas son las siguientes:

- La *biotina* (vitamina H) se descubrió, en 1936, como un factor necesario para el crecimiento de varios microorganismos y se encuentra en el extracto de levadura; muchos años después, se conoció su papel en el metabolismo humano.

En la Figura 2.12 se muestra la estructura de la biotina; tiene un núcleo de imidazolina acoplado a otro de hidrotiofeno con una cadena lateral ácida.

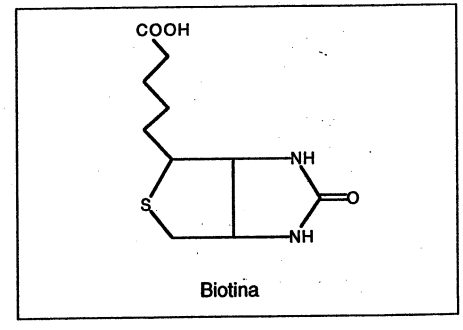


FIGURA 2.12. Estructura de la biotina.

En el hombre se han observado síntomas de carencias de biotina cuando la dieta incluye clara de huevo cruda; la avidina, una glicoproteína de la clara de huevo, fija la biotina e impide su absorción.

Los síntomas son muy generales: debilidad, cansancio, alteraciones de las mucosas, anemia, dermatosis, etc.

La biotina es el factor coenzimático de varias carboxilasas implicadas en la fijación de CO_2 en varias pautas metabólicas: piruvato carboxilasa en la gluconeogénesis, propionil-carboxilasa en el catabolismo de los ácidos grasos, acetil-Co-A carboxilasa en la biosíntesis de ácidos grasos, etc.

Las necesidades de biotina se estiman en unos 200 μg/día y el contenido total de los tejidos del hombre adulto en 1 mg.

Abunda en los alimentos animales y vegetales y son especialmente ricos en biotina: el hígado, la levadura y los huevos. También se sintetiza por la flora intestinal que puede ser destruida por los tratamientos prolongados con antibióticos: lo que da lugar, en algún caso, a insuficiencia de biotina. Es estable al calor y alterable en medios ácidos y básicos.

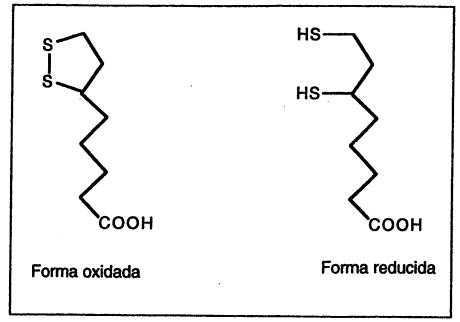


FIGURA 2.13. Estructura del ácido lipoico.

El ácido pantoténico forma parte de la Co-A, implicada en muchas pautas metabólicas. La deficiencia de esta vitamina produce síntomas generales de debilidad, fatiga e insomnio, con vómitos, diarreas, pérdida de pelo, etc.

Los requerimientos diarios se estiman en 5-10 mg pero se encuentra abundante en muchos alimentos: hígado, carnes, leche, yema de huevo, cereales enteros, legumbres, hortalizas, nueces, etc. El nombre de pantoténico se refiere a esta amplia difusión en productos animales y vegetales.

Es bastante estable al calor en medio neutro pero se hidroliza a pH alto y bajo.

• El ácido lipoico es un factor de crecimiento para microorganismos, pero no se han descrito carencias en el hombre. Se aisló de extractos de hígado.

En la Figura 2.13 se observa su estructura caracterizada por un anillo pentagonal cerrado con un grupo S-S y una cadena lateral ácida, semejante a la de biotina.

El ácido lipoico participa en reacciones de descarboxilación oxidativa, como las regidas por piruvato-deshidrogenasa y alfa-cetoglutárico-deshidrogenasa.

• El *ácido pantoténico* (vitamina B_5) es un factor de crecimiento para levadura y animales experimentales pero son raras las carencias en el hombre, salvo por malnutriciones en épocas de catástrofes y guerras.

En la Figura 2.14 se muestra la estructura del ácido pantoténico que tiene una molécula de ácido-beta-aminopropiónico, unida al ácido 2,4-dihidroxi-3,3 dimetil-butírico, en forma de amida.

2.3. Las vitaminas liposolubles

Las vitaminas liposolubles difieren de las hidrosolubles en algunos aspectos: sus mecanismos de absorción son diferentes y las primeras están ligadas a la absorción de grasas. Su modo de acción no es exactamente como coenzima, aunque actúan a veces ligadas a proteínas. Se almacenan en los tejidos, especialmente en el hígado, y se eliminan lentamente; esto significa que dosis demasiado altas pueden ser tóxicas y que las vitaminas almacenadas pueden liberarse y corregir un periodo de dietas hipovitamínicas.

Se conocen menos vitaminas liposolubles que hidrosolubles.

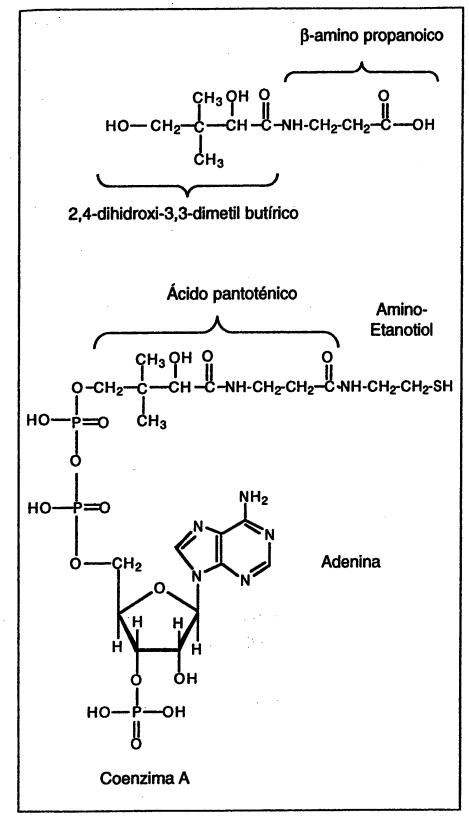


FIGURA 2.14. Estructura del ácido pantoténico y de la coenzima A.

2.3.1. La vitamina A (retinol, retinal, ácido retinoico, axeroftol)

La vitamina A es uno de los hitos primeros en la historia de los factores carenciales; fue descubierto, en 1909, por Strepp cuando, en un lote de ratas sometidas a una dieta con grasas sintéticas, observó detención del crecimiento y graves síntomas oculares que se curaban con mantequilla o con aceite de hígado de bacalao. En 1931, Karrer la aisló en estado puro.

En las Figuras 2.15 y 2.16 se observan las estructuras de las formas de vitamina A y su derivación del beta-caroteno.

Tienen una estructura sesquiterpénica (15C) con un sistema de dobles enlaces conjugados y un ciclo insaturado que se llama beta-ionona; se corresponde con media molécula de beta-caroteno. Se fabrica por síntesis y es de color amarillo.

En los vegetales abundan carotenoides que tienen actividad de provitamina A; son aquellos que tienen, al menos, un anillo de beta-ionona, como está en la vitamina A y en el beta-caroteno. Estos carotenoides son escindidos en el organismo y producen retinol y retinal. En la Figura 2.17 se pueden observar las estructuras de varios carotenoides activos.

La deficiencia de vitamina A produce efectos patológicos variados:

a) Se retrasa el crecimiento porque la formación del cartílago óseo, el desarrollo de sus células y la osificación están alterados.
b) Afecta a la reproducción en machos y hembras, inhibiendo la espermatogénesis, el ciclo menstrual, el desarrollo placentario, etc.
c) Perturba la proliferación normal y la secreción de mucus, en los epitelios intestinal, pulmonar, bucal, etc., produciendo un tejido calloso, queratinizado y escamoso.
d) Produce ceguera crepuscular, es decir falta de visión en condiciones de baja luminosidad.

La vitamina A interviene en la formación del cartílago, en la síntesis de glicoproteínas de las mucosas y en la de hormonas sexuales.

Forma parte de la rodopsina, el pigmento de la retina que capta la energía de la luz y la convierte en impulso nervioso: el retinal, todo trans, se isomeriza a 11-cis-retinal (Figura 2.15); el enol se une a una proteína, la opsina, formando el pigmento sensible a la luz; los fotones producen la reisomerización a 11-trans y un cambio en la conformación de la proteína que causa el impulso nervioso.

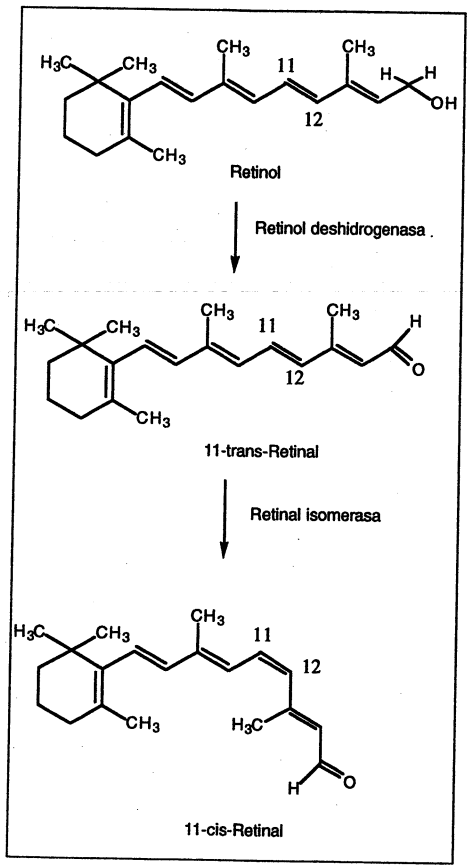


FIGURA 2.15. Estructuras del retinol, retinal y 11-cis-retinal.

Las necesidades diarias no están bien definidas; se dan valores entre 750 y 2.700 μg/día (1UI = 0,3 μg de retinol).

Parte de esta aportación viene de la ingestión de carotenoides que, por ruptura oxidativa en la mucosa intestinal y en el hígado, producen vitamina A. Teóricamente, una molécula de beta-caroteno daría dos de vitamina A pero el rendimiento biológico es mucho menor, cada 6 mg de beta-caroteno producen 1 mg de vitamina A.

Los carotenoides tomados en exceso se almacenan en el tejido adiposo como tales y no se han descrito síntomas de toxicidad por esta causa. Una abundante literatura relaciona las tasas altas de beta-caroteno con la resistencia a diversos tipos de cáncer.

La vitamina A se encuentra en hígados, carnes sobre todo de aves, pescados grasos, aceites de hígado de pescados, leche, mantequilla y otros productos lácteos, yema de huevo, etc.; carotenoides con actividad de provitamina A se encuentran en zanahorias, naranjas y otros muchos frutos de colores rojos y amarillos, verduras, cereales sobre todo maíz, etc.

El retinol sintético sirve para enriquecer margarinas, quesos, alimentos infantiles, cereales para desayuno, etc.

La vitamina A es sensible a la luz, que produce cambios en la isomería cis-trans y la inactiva; por los dobles enlaces se altera con el O_2, en presencia de iones metálicos y luz y por oxidasas, y esta oxidación es semejante a la del enranciamiento de las grasas (ver apartado 5.8.2, página 198).

También los peróxidos de éstas oxidan a la vitamina A, por lo que en los alimentos enranciados puede suponerse que aquella está inactivada.

También los alimentos deshidratados, en polvo o porosos, con gran superficie de contacto con el aire, tienen grandes pérdidas de vitamina A en el almacenamiento.

Los tratamientos térmicos fuertes producen también isomerizaciones inactivantes.

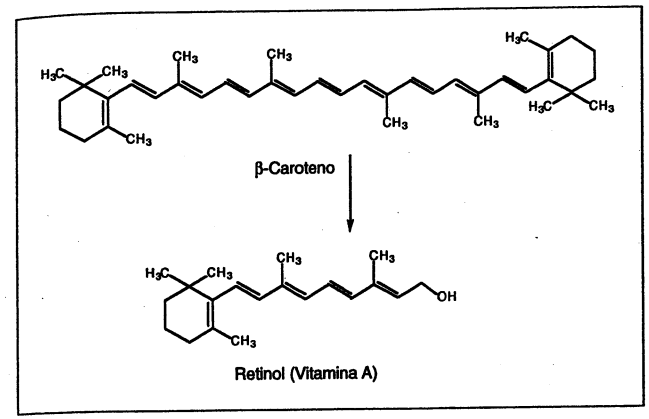


FIGURA 2.16. Beta-caroteno y retinol.

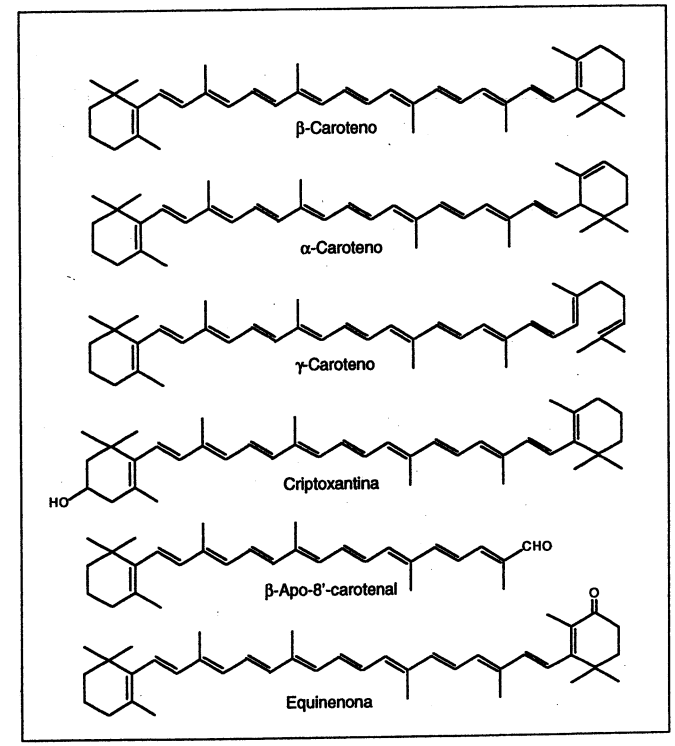


FIGURA 2.17. Carotenoides con actividad de provitamina A.

2.3.2. Vitamina D (calciferol)

En el año 1919, Mellanby descubrió que el aceite de hígado de bacalao curaba el raquitismo, que afectaba a muchos niños desde siglos, y atribuyeron esta acción a la vitamina A.

Tres años mas tarde, McCollum, después de destruír por oxidación la vitamina A de una muestra del aceite, vio que seguía curando el raquitismo, predijo que otro factor era responsable de la actividad antirraquítica y la llamó vitamina D. El compuesto fue aislado en 1931 e identificado como un esteroide.

Por el mismo tiempo, se descubrió que la exposición de los niños enfermos a la luz solar, curaba el raquitismo y que alimentos grasos, irradiados con UV, también eran curativos.

Se conocen dos formas principales de la vitamina D: una procede del ergosterol (D_2 o ergocalciferol) y la otra del 7-dehidrocolesterol (D_3 o colecalciferol) (Figura 2.18); ambas se producen por irradiación UV de sus correspondientes precusores y la más importante y estudiada es la D_3. En la Figura 2.18 se observan las estructuras correspondientes y en la Figura 2.19 la reacción por irradiación.

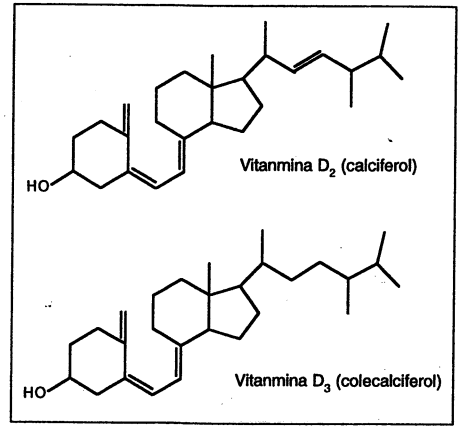


FIGURA 2.18. Estructuras de las vitaminas D.

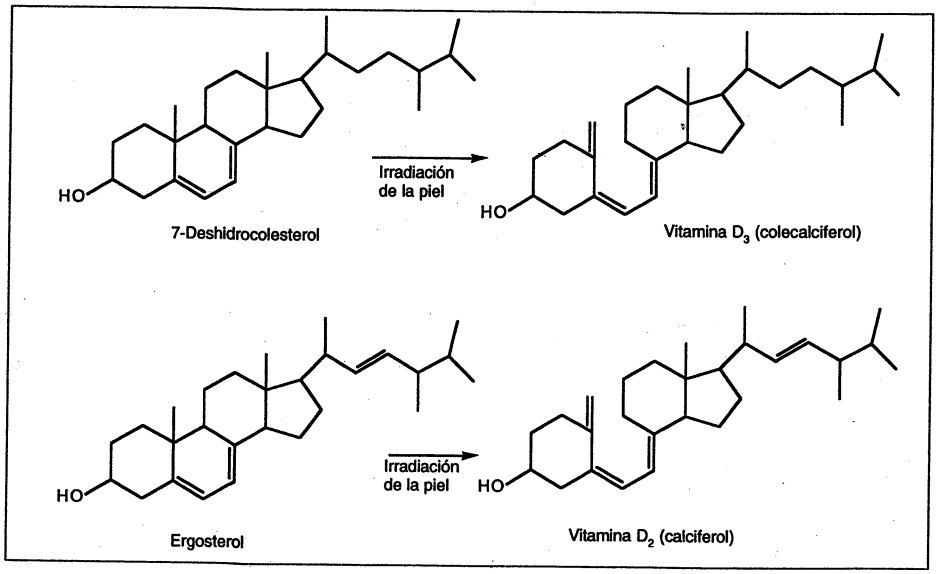


FIGURA 2.19. Formación de las vitaminas D_2 y D_3 por irradiación de sus provitaminas.

La irradiación produce la apertura del anillo A de los esteroides precursores, con formación de una cadena triinsaturada.

La falta de vitamina D produce el raquitismo, una tasa baja de Ca y P en sangre, con falta de calcificación ósea y deformaciones del esqueleto.

La vitamina D se absorbe y se transporta con las grasas como la vitamina A y se almacena en el tejido adiposo y en el hígado. Las formas activas de la D_3 son el 1,α,25-dioxi-colecalciferol y el 25-oxi-colecalciferol (Figura 2.20) producidas por oxidación en el hígado y riñon.

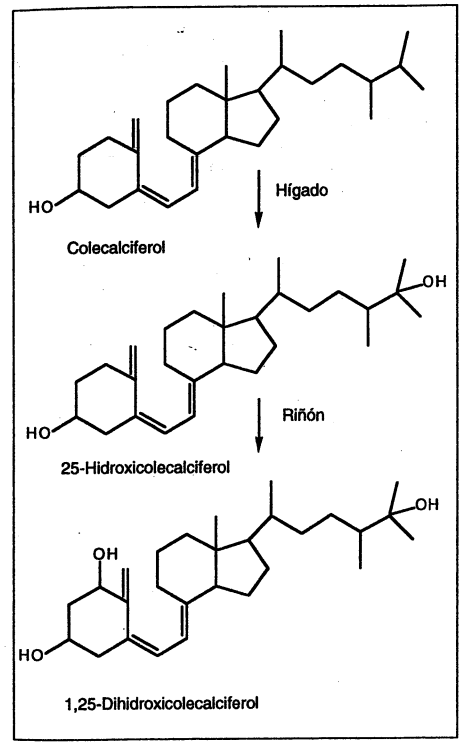


FIGURA 2.20. Estructuras del 25-oxicolecalciferol y del 1,α,25-dioxicolecalciferol.

Estos regulan el nivel de Ca en el suero, necesario para el desarrollo de los huesos y para los procesos fisiológicos en que interviene (neuronales, cardiacos, etc.). Para ello, en conjunción con la hormona paratiroidea, regula la absorción de Ca y P en el intestino, su reabsorción en el riñon, el transporte al feto, su unión a la estructura proteica del hueso, la actividad de la fosfatasa alcalina, etc.

La dosis recomendada de vitamina D es de 5-10 μg (200-400 UI; 1 μg = 40 UI). 1 UI de vitamina D equivale a 0,025 μg de D_3. Una gran parte de las necesidades se cubre mediante la irradiación solar en los países cálidos y es, por tanto, factor endógeno; el 7-dehidrocolesterol se sintetiza por el organismo humano y se encuentra en la piel donde, por la radiación UV solar, se convierte en D_3. Por otra parte, el ergosterol se ingiere con diversos alimentos vegetales y del mismo modo produce D_2 (Figura 2.19).

Dosis superiores de vitamina D (> 30-40 μg) son tóxicas. Aparece hipercalcemia, hiperexcreción de Ca en la orina, calcificación de diversos tejidos blandos, cálculos renales, náuseas, anorexia, etc., y algunos trabajos la relacionan con aterosclerosis.

La melanina disminuye la formación de vitamina D por la luz, y la piel de los negros es una defensa contra la hipervitaminosis D.

La vitamina D se encuentra en la leche, mantequilla, yema de huevo y en los aceites de pescado, sobre todo los de hígado, pero no en vegetales. El ergosterol, precursor de la vitamina D_2, está en la levadura, hongos, algunas hortalizas como col y espinacas y en aceites de germen de cereales.

Se obtiene industrialmente por irradiación de los esteroides precursores y es normal, en muchos paises, el enriquecimiento de la leche, la leche descremada en polvo, margarinas, cereales para desayuno, etc., con vitamina D.

Es estable al calor y se degrada poco en los procesos y en el almacenamiento, y es sensible a la foto-oxidación, pero mucho menos que la vitamina A.

2.3.3. Vitamina E (tocoferol)

En el año 1922, en unas experiencias con ratas, en cuya dieta la grasa era sintética o enranciada, Evans observó que los embarazos no llegaban a término y postuló un factor vitamínico, existente en las grasas naturales, al que llamaron tocoferol por su efecto y vitamina E por el orden. En 1936, Evans aisló el producto activo.

En otros animales, la falta de tocoferol produce distrofias musculares y otros síntomas pero ninguno de ellos se ha descrito nunca en el hombre; sin embargo, se considera como un factor nutritivo esencial y desempeña distintas funciones fisiológicas, no bien conocidas pero importantes.

Se conocen varios tocoferoles con actividades diferentes; los cuatro más importantes se ven en la Figura 2.21. El α-tocoferol es el más activo y abundante.

Todos tienen un núcleo de cromano sustituido con grupos fenólicos y metilos y una cadena lateral saturada, de 16-C, con tres esqueletos de isopreno; las diferencias entre los tocoferoles están en los metilos sustituyentes. En la molécula del α-tocoferol hay tres centros de asimetría, y el α-tocoferol natural (2R, 4'R y 8'R) se designa como D-α-tocoferol.

La vitamina E se absorbe y se transporta con las grasas, como las A y D, y se almacena en el tejido adiposo, pero se metaboliza por oxidación y se excreta, por lo que el riesgo de toxicidad por dosis altas es menor.

Su propiedad más interesante es la de captar radicales peróxido que se producen en las células por el metabolismo oxidativo; estos radicales peroxidan los ácidos insaturados de las membranas celulares iniciando reacciones en cadena (ver apartado 5.8.2, página 198). La acción captadora de los tocoferoles protege la membrana de las graves alteraciones producidas por la peroxidación. El mecanismo de la acción antioxidante puede verse en el apartado 5.8.8, página 205.

Algunas retinopatías, anemias hemolíticas por fragilidad de la membrana celular, y patologías diversas en el recién nacido, se asocian al déficit de vitamina E.

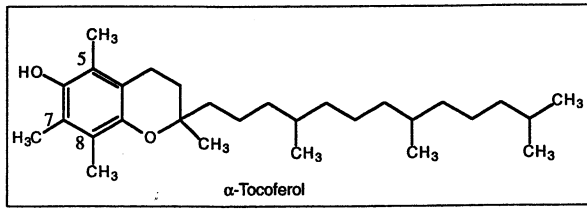
Actualmente, varias corrientes de investigación asocian la peroxidación con el envejecimiento celular y, en este sentido, el papel de la vitamina E cobra mayor importancia.

Algunas experiencias con dosis altas indican un efecto beneficioso sobre la incidencia de aterosclerosis y de algunas formas de cáncer y aparecen muchos trabajos sobre ello.

Los tocoferoles se encuentran en los aceites vegetales y son muy abundantes en los de germen de trigo, de arroz y de otros cereales, siendo mayor su concentración en los más insaturados. También están en la fracción lipídica de muchas hortalizas verdes.

La dosis recomendada es de 10-20 mg/día, aunque la falta de síntomas claros hace difícil precisarla y también depende de la ingesta de grasas insaturadas.

Una UI equivale a 1 mg de acetato de alfa-tocoferol sintético o a 0,67 de D-α-tocoferol.



Posición	5	7	8
α	CH_3	CH_3	CH_3
β	CH_3	H	CH_3
γ	H	CH_3	CH_3
δ	H	H	CH_3

FIGURA 2.21. Estructuras de tocoferoles.

El α-tocoferol se recupera, en cantidades comerciales, del condensado obtenido en la desodorización de aceites (ver apartado 5.7.2, página 186).

Se destruye por la luz UV y se pierde, en gran parte, durante la refinación de los aceites.

2.3.4. La vitamina K (fitoquinona, menoquinona)

En 1929, Damn descubrió en Alemania que en algunas dietas sintéticas experimentales faltaba un factor vitamínico necesario para la coagulación de la sangre. Después, se aisló de la alfalfa y se llamó vitamina K (Koagulation vitamin). Luego se han aislado otras (K_2, etc.) que difieren en la longitud de la cadena lateral. Las estructuras de las vitaminas K se muestran en la Figura 2.22.

Las vitaminas K tienen un núcleo de naftoquinona y una cadena lateral poliisoprénica, más o menos larga y saturada; la menadona, mucho más sencilla, también tiene actividad.

La carencia de vitamina K produce hemorragias porque es un factor necesario para la coagulación, ya que interviene en la gamma-carboxilación del glutámico para un péptido necesario para la formación de protrombina.

También interviene en la calcificación de los huesos y tiene relación con la vitamina D en la regulación de la calcemia. Las investigaciones actuales indican que puede tener funciones más generales.

La vitamina K se absorbe y transporta con las grasas y se almacena principalmente en el hígado, pero se encuentra también en muchos tejidos, lo que sugiere un papel fisiológico extenso.

Se metaboliza por oxidación y se excreta por bilis y orina con gran eficacia, por lo que se almacena poco y su toxicidad es baja.

Las dosis recomendadas varían mucho porque la flora intestinal la sintetiza en cantidades importantes y no se conocen estados carenciales, excepto en neonatos. Se dan valores desde los 100-200 μg hasta 1-3 mg. Cuando se toman antibióticos durante periodos largos, la aportación externa debe ser mayor y los anticoagulantes del tipo del dicumarol, que se usan para la prevención de infartos, son antagonistas de la vitamina K.

Se encuentra en las verduras, en la col, en las legumbres y, muy abundante, en la alfalfa, en el hígado, carnes, huevo, quesos fermentados, etc.; no se dan casos de carencia, pero se recomienda el enriquecimiento de las leches para lactantes.

Es estable al calor pero sensible a pH altos y bajos, a los oxidantes y a la luz.

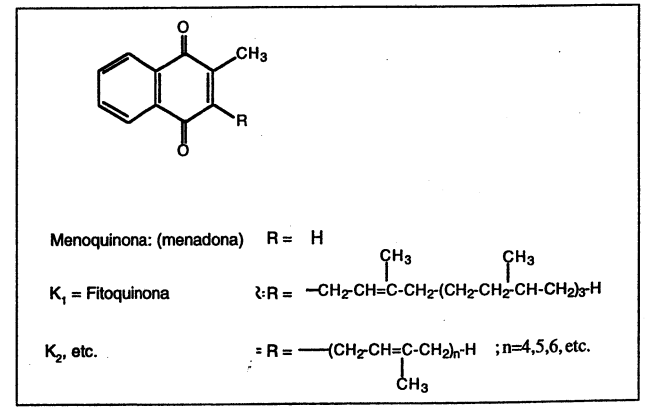


FIGURA 2.22. Estructuras de la vitamina K_1 (fitoquinona) y de las K_n.

2.4. Conceptos generales sobre los nutrientes minerales

Además del C, H, O y N, que son los elementos constituyentes fundamentales del cuerpo humano, éste contiene y necesita una serie de elementos que se ingieren como sales minerales aunque, en muchos casos, forman parte de complejos orgánicos, como en el caseinato cálcico de la leche.

Estos elementos se encuentran en las cenizas de los alimentos (ver apartado 1.2, página 17) y pueden analizarse en ellas, después de la incineración.

La mayor parte de ellos ejercen funciones fisiológicas importantes: regulan el equilibrio osmótico y el potencial celular de membrana, son indispensables para actividades enzimáticas y hormonales diversas, o forman parte de tejidos, como el Ca y el P en los huesos.

CUADRO 2.2. Elementos minerales esenciales en el hombre adulto (mg/Kg de peso corporal). Valores medios aproximados de varios autores.

Elemento mineral	mg/Kg de peso corporal
Calcio (Ca)	12000-20000
Fósforo (P)	8000-12000
Potasio (K)	2200-2600
Azufre (S)	1400-1600
Sodio (Na)	1000-1400
Cloro (Cl)	1100-1200
Magnesio (Mg)	400-500
Hierro (Fe)	60-90
Fluor (F)	20-35
Cinc (Zn)	20-30
Silicio (Si)	15-17
Cobre (Cu)	1-2
Plomo (Pb)	1-2
Selenio (Se)	0,2-0,3
Manganeso (Mn)	0,2-0,3
Arsénico (As)	0,1-0,3
Iodo (I)	0,15-0,25
Estaño (Sn)	0,15-0,2
Vanadio (V)	0,15-0,2
Molibdeno (Mo)	0,1-0,15
Niquel (Ni)	0,07-0,15
Cromo (Cr)	0,015-0,07
Cobalto (Co)	0,015-0,02

Un grupo de elementos minerales están en proporción mayor en el organismo y se llaman elementos mayoritarios o macroelementos; otros están en cantidades menores, del orden de mg, y se llaman elementos minoritarios, microelementos u oligoelementos (Cuadro 2.2). Finalmente, algunos están en cantidades mucho más pequeñas y se llaman elementos traza.

Los elementos minerales abundan en casi todos los alimentos y, aunque su proporción puede variar según las zonas de producción y las condiciones de cultivo, sus carencias son raras. Sin embargo, algunos como el iodo pueden ser carenciales en algunas regiones.

Las pérdidas de nutrientes minerales por lavado, escaldado o cocción, en los procesos industriales o culinarios, son importantes.

2.5. Los nutrientes minerales mayoritarios

Los elementos que están en cantidades mayores en el cuerpo humano son: Ca, P, Mg, Na, Cl, K y S.

2.5.1. El calcio

Alrededor del 2% del peso del cuerpo humano es calcio y más del 90% del total está en los huesos, en forma de hidroxiapatito incluido en la matriz de colágeno [$(PO_4)_2Ca_3 \cdot Ca(OH)_2$] y en parte como fluor-apatito.

También interviene en la contracción muscular y en la coagulación de la sangre y la calcemia está regulada por mecanismos renales y de absorción y se mantiene en una banda estrecha. La hipocalcemia produce alteraciones neuromusculares, temblores y tetania (ver vitamina D, apartado 2.3.3, página 62). Ante una bajada de Ca en la sangre, los huesos actúan de depósito regulador y liberan Ca.

El calcio circula como ion Ca^{2+} salino, como citrato secuestrado, y unido a proteínas.

La absorción de calcio se reduce en presencia de ácido fítico o de oxálico (de tomate, espinacas, té, etc.) cuyas sales son insolubles; el calcio del fitato calcico, tan abundante en semillas, no se absorbe. En cambio el ácido láctico y el cítrico favorecen su absorción.

La dosis recomendada es de 0,8 a 1 g/día y debe ser proporcionalmente mayor en los períodos de desarrollo.

En la vejez, sobre todo en las mujeres después de la menopausia, se produce una pérdida de Ca en los huesos (osteoporosis) y algunos nutrólogos recomiendan una dieta mayor de Ca.

Los alimentos ricos en Ca son: la leche y los productos lacteos, la yema de huevo, las nueces, almendras, etc., los cereales enteros y las naranjas.

2.5.2. El fósforo

En su mayor parte, las necesidades de P están ligadas a las de Ca, para formar el hidroxiapatito de los huesos; además, es necesario para el DNA, RNA, ATP y fosfolípidos. En el líquido intracelular, los fosfatos constituyen el contraanión de una parte de los cationes y contribuyen a mantener un pH tamponado. El P constituye alrededor del 1% del peso del cuerpo.

Como con el calcio, los huesos liberan fosfato, ante una falta de P o de Ca.

Por otra parte, un exceso de fosfatos en la dieta, en relación con la ingesta de Ca, disminuye la absorción de éste y puede producir hipocalcemia; la ingestión de fosfatos puede aumentar por el uso de fosfórico y polifosfatos como aditivos en bebidas, productos cárnicos y bollería. Como con el Ca, el P de los fitatos no se absorbe.

La dosis recomendada es de 0,8 a 1 g/día.

Son alimentos ricos en P la leche y sus derivados, la yema de huevo, carnes, hígado, pescado, cereales enteros (gran parte como fitatos), legumbres, patatas, verduras, nueces, etc.

2.5.3. El magnesio

La presencia de Mg es necesaria para la actividad de muchas enzimas (más de 300), varias de ellas relacionadas con la formación de ATP, reacciones de fosforilación y la síntesis proteica en ribosomas; además forma parte de la red mineral de los huesos, junto con el calcio; más de la mitad del Mg total del cuerpo está en los huesos.

Interviene en la transmisión neuromuscular y su deficiencia grave produce tetania; el nivel plasmático está regulado por el riñon.

La dosis recomendada es de 150-350 mg/día y se encuentra ampliamente distribuido en los alimentos, aunque en menor concentración que el Ca, el Na y el K; son ricas las verduras (la clorofila contiene Mg), las legumbres, los cereales enteros, nueces y otros frutos secos, cacao, carne, leche y mariscos.

2.5.4. Sodio y cloruro

El Na^+ es fundamental para la regulación de los equilibrios iónicos, en los líquidos intra y extracelulares, y de la presión osmódica en los tejidos. Un exceso de Na^+ produce la hipertensión y retención de agua.

El ión cloruro (Cl^-) es el contraión principal del Na^+ en el líquido extracelular, y está en el jugo gástrico como ácido clorhídrico.

La dosis recomendada de sodio es de 500 a 2.500 mg/día, según distintos organismos. Es abundante en quesos, pescado, clara de huevo, carne, hígado, espinacas y otras verduras, etc.

La sal añadida y el glutamato sódico, suponen un aporte importante de Na^+ a la dieta.

2.5.5. El potasio

El ion potasio es el principal regulador de la presión osmótica intracelular y mantiene la fuerza iónica adecuada para la actividad de las enzimas. Su transporte a través de la membra-

na regula el equilibrio de Na^+/K^+ (exterior/interior) que mantiene el potencial de membrana fisiológico (bombas de Na^+ y K^+).

La dosis recomendada es de 750 a 2.000 mg/día y se encuentra ampliamente extendido en los alimentos. Son ricos en K la leche y los quesos, huevos, carne, hígado, pescado, cereales, verduras, legumbres, patatas, tomates y frutas, especialmente naranjas, plátanos y albaricoques.

2.5.6. El azufre

El azufre se encuentra en los aminoácidos esenciales cisteína y metionina, que son parte importante de las proteínas del organismo, y de coenzimas fundamentales; también está en los polisacáridos sulfatados (condroitin-sulfato, etc.) que forman parte del tejido conjuntivo, tendones, huesos, cartílagos, córnea, piel, etc. Además el SO_4^{2+} es uno de los electrolitos extra e intracelulares.

El azufre se ingiere con las proteínas y también, en forma de sulfatos, con las frutas, verduras y hortalizas. El azufre orgánico es oxidado a sulfato en las células y aprovechado o excretado por la orina.

2.6. Los nutrientes minerales minoritarios (oligoelementos, microelementos, elementos traza)

Al analizar los tejidos del cuerpo humano, los investigadores han encontrado, en sus cenizas, un gran número de elementos, metales y metaloides, en cantidades muy pequeñas que varían entre mg y μg, por Kg de peso.

Algunos son sorprendentes como el Cr, V, Ag, Au, etc., otros ya son bien conocidos como el Fe, el Zn, y el Cu. De todos los oligoelementos el Fe es el más abundante en el cuerpo humano; en el Cuadro 2.2 se mostraba una relación por orden de abundancia, de los considerados esenciales y en el Cuadro 2.3 vemos una relación de los considerados no esenciales.

Algunos son esenciales para la salud porque son cofactores de enzimas, constituyentes de hormonas, etc. Otros pueden tener un papel bioquímico todavía desconocido, y otros son ingeridos con los alimentos, como componentes naturales de ellos o como contaminantes, y se acumulan en los tejidos. Algunos como el Hg son tóxicos.

Ciertos elementos son necesarios en dosis mínimas pero a dosis mayores son tóxicos; el As es un ejemplo. Por otra parte, dosis excesivas son nocivas en todos ellos.

En general abundan en los alimentos pero, en determinadas condiciones locales, pueden presentarse deficiencias; el F y el I son dos ejemplos. Además, la presencia en la dieta de fitatos o fosfatos en exceso puede impedir la absorción de Fe, Zn y otros.

CUADRO 2.3. Oligoelementos en el cuerpo humano, considerados como no esenciales (mg/Kg).

Litio (Li)	<0,1
Rubidio (Rb)	4,5
Cesio (Cs)	<0,1
Estroncio (Sr)	5
Bario (Ba)	0,3
Boro (B)	0,7
Aluminio (Al)	1,4
Germanio (Ge)	0,3
Antimonio (Sb)	<0,1
Bismuto (Bi)	<0,001
Teluro (Te)	0,1
Bromo (Br)	2,8
Titanio (Ti)	0,15
Circonio (Zr)	5
Oro (Au)	0,1
Cadmio (Cd)	0,5
Mercurio (Hg)	0,2
Uranio (U)	<0,01

2.6.1. El hierro

El hierro es el más abundante de los oligoelementos en el organismo; se citan valores de 4 a 6 g en un hombre de 70 Kg. Entre el 60 y 70% del total está en la hemoglobina; el resto forma parte de la mioglobina del músculo, de los citocromos, catalasa, oxidasas y otras enzimas de oxirreducción, y se almacena en hígado, bazo y médula en dos compuestos orgánicos, la ferritina y la hemosiderina.

Sólo se absorbe una pequeña parte del Fe que se ingiere con los alimentos; más el de las carnes (> 20%) unido a proteínas, y menos el de vegetales (< 5%). Los componentes de la dieta facilitan o impiden su absorción; los oxalatos (abundantes en las espinacas), los fitatos (en cereales enteros), los polifenoles (taninos), los fosfatos en exceso y el pH más alto en algún tramo del intestino, perjudican la absorción del hierro; en cambio, los aminoácidos, los oxiácidos (cítrico, tartárico), el ácido ascórbico y los azúcares forman complejos absorbibles y también se absorbe mejor el Fe unido a proteínas, como el de la carne y la sangre.

La formación de complejos aumenta la absorción del hierro, salvo cuando aquéllos son muy estables. Por ejemplo, los complejos Fe-EDTA, se utilizan mal por el organismo.

Por otra parte, la absorción intestinal está regulada fisiológicamente; aumenta en estados carenciales y disminuye cuando hay saturación; las mujeres y los niños absorben más que los hombres adultos. Con un exceso de absorción, el Fe es tóxico y produce lesiones hepáticas. El Fe se transporta unido a una proteína específica formando la transferrina.

Aunque la cantidad de Fe en el organismo es grande, las necesidades no lo son tanto porque se recicla muy eficazmente; cuando los eritrocitos se destruyen y su hemoglobina es degradada, el Fe se recupera para la síntesis de nueva hemoglobina y otra parte se almacena en el hígado o es transportada por la transferrina a los distintos órganos que lo necesitan.

El hierro abunda en carnes, sangre, pescado, legumbres y algunas verduras, pero no en la leche.

Las dosis recomendadas no están bien definidas; se dan valores entre 5 y 30 mg, con dosis más altas para mujeres gestantes y lactantes, y niños.

Las deficiencias son frecuentes y producen anemias más o menos graves. En algunos países se enriquece la harina blanca de trigo, los cereales de desayuno y otros alimentos con sulfato ferroso o mejor con gluconato ferroso. El sulfato ferroso con zumo de naranja se absorbe muy bien.

2.6.2. El flúor

Después del Fe, el oligoelemento con mayor peso en el cuerpo es el F (2,6-3,8 g en un hombre de 70 Kg).

La mayor cantidad está en los huesos como fluorapatito [$(PO_4)_2Ca_3{:}F_2Ca$], junto al hidroxiapatito; los huesos más fluorados tienen mayor densidad y, según algunos científicos, mayor resistencia a la osteoporosis.

El flúor es importante para la formación del esmalte dental y la resistencia a la caries. Numerosas estadísticas correlacionan la incidencia de caries con la deficiencia de F.

Pero, además, está distribuido por todo el organismo y se supone que tiene algunas otras funciones fisiológicas. En experiencias con ratas, las dietas sin F producen retraso en el crecimiento y perturbaciones graves en la reproducción, lo que se corrige al añadir F Na a la dieta.

Las dosis recomendadas varían entre 1,5 y 3,5 mg/día y se aporta principalmente con el agua potable, cuyo contenido en F varía mucho de unos lugares a otros. Hay una polémica sobre la conveniencia de fluorar el agua deficiente, pero es ya práctica usual en muchas regiones; la concentración recomendada es de 1 mg de F por litro de agua, añadido en forma de F Na o de $F_6\,Si\,(N\,H_4)_2$.

Además, el F se encuentra en casi todos los alimentos, aunque en cantidades muy variables que, en los vegetales, dependen principalmente de las aguas de riego, pero abunda más en el pescado.

Dosis algo mayores que las recomendadas ya pueden ser tóxicas y uno de los efectos precoces de la sobredosis es el moteado de los dientes. Cuando el agua potable contiene 2 mg de F/l, ya se considera hiperfluorada.

2.6.3. El iodo

El cloro, el flúor y el iodo son los tres halógenos indispensables para el organismo humano; en él hay entre 10 y 20 mg de iodo.

El iodo es necesario para la biosíntesis de las hormonas tiroideas (tri- y tetraiodo tirosina o tiroxina).

Estas hormonas intervienen en el rendimiento de la fosforilación oxidativa, aumentan el metabolismo basal y la temperatura del cuerpo, la absorción de glucosa, la liberación de ácidos grasos y el consumo de O_2, y también la síntesis de RNA y de proteínas.

El iodo se absorbe como I^-, se almacena en la glándula tiroides, se oxida a I_2 y se incorpora a las hormonas tiroideas.

La deficiencia de iodo en la dieta produce la hipertrofia del tiroides (bocio); ante la necesidad de captar más iodo, el tejido glandular prolifera anormalmente. Además baja el metabolismo basal y la temperatura.

La ingestión recomendada es de 100-150 μg/día. El pescado y las algas (consumidas como alimento en el Japón) son muy ricos en iodo; los mariscos, carnes, leche, huevos y los vegetales cultivados en suelos ricos, también son fuentes de iodo. En algunos países, la sal de cocina se enriquece con iodo (10-100 μg/g) en forma de IK.

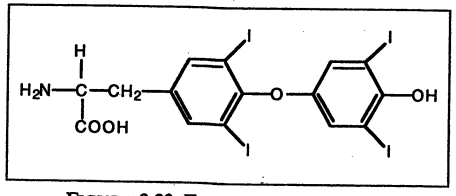


FIGURA 2.23. Estructura de la tiroxina.

El I^- es poco tóxico, aunque dosis altas pueden dar síntomas patológicos.

2.6.4. Oligoelementos que son cofactores de enzimas diversas

a) El Cinc

Se conocen alrededor de 100 enzimas, de rutas metabólicas diversas, cuyo cofactor es el Zn; por eso su carencia produce síntomas generales y variados. En un hombre adulto hay alrededor de 2 g.

El Zn interviene en la síntesis proteica de los ribosomas, en la formación de la rodopsina en la retina, y del colágeno. Es coenzima de la fosfatasa alcalina, importante para el tejido óseo; de la anhidrasa carbónica, la enzima más rápida que se conoce la cual fija el CO_2 de la respiración y regula el equilibrio ácido-base del suero; de la superóxido-dismutasa que destruye los iones peróxido en la célula; de la alcohol deshidrogenasa, esencial para el metabolismo del alcohol etílico, y de otras muchas importantes. También es indispensable para la función de hormonas como la insulina o la testosterona.

Además, el Zn está en los huesos y en la masa muscular (más del 90%) y en los tejidos queratínicos (pelo, uñas, etc.), en los testículos y, en menores cantidades, distribuido en todo el organismo.

La absorción del Zn está estrechamente regulada en el intestino, como la del Fe; se inhibe por precipitantes como los fitatos, fibra con mucha hemicelulosa, etc., y, en cambio, se favorece con ascórbico y oxiácidos secuestradores (ver apartado 2.6.1, página 66). En la absorción compite con el Fe y el Cu.

El Zn no se almacena, se excreta por las heces y la orina, y tiene baja toxicidad.

Su carencia produce síntomas variados: retraso en el crecimiento y en la madurez sexual; alteraciones en la espermatogénesis, en la piel, en el tejido conjuntivo y en la función pancreática; retraso en la cicatrización de las heridas; pérdida de pelo y, curiosamente, pérdida de sensibilidad a sabores y olores.

La dosis recomendada es de 15 mg/día y se encuentra en casi todos los alimentos: carnes, pescado, mariscos, leche, huevos, cereales enteros, hortalizas, legumbres, etc.; pero el Zn de los vegetales se absorbe menos.

b) El cobre

La cantidad total de Cu, en el cuerpo humano, es mucho menor que la de Zn; se dan cifras entre 50 y 150 mg y la diferencia se debe a que el Cu no forma parte del esqueleto. Se encuentra en el hígado, músculos, cerebro, otros órganos y en el pelo. En cambio es cofactor de numerosas oxidasas, entre ellas de la citocromo-oxidasa de la cadena respiratoria, fundamental en la fosforilación oxidativa, y de la superóxido-dismutasa, junto con el Zn.

Interviene también en la síntesis del colágeno, tejidos conectivos y melanina, y en otros procesos que implican reacciones de oxidación. La ceruloplasmina es una proteína con cobre, con actividad de oxidasa, que actua en la oxidación $F^{2+} \leftrightarrows Fe^{3+}$, y en su unión a la transferrina para su transporte (apartado 2.6.1, página 66).

La absorción del cobre está regulada como la del Zn y la del Fe, y es competitiva con ellos.

La carencia de cobre no es rara y produce anemia, fragilidad capilar y hemorragias (defectos en las sustancias conectivas) y aumento de la colesterolemia. En niños, las deficiencias pueden ser graves.

La dosis recomendada es de 1-2 mg/día que se satisface con una dieta usual variada. Se encuentra en hígado, carnes, mariscos, cereales enteros, legumbres, nueces, etc.

El Cu no se acumula y su toxicidad es baja, aún con ingestiones varias veces mayores que las recomendadas. No obstante, a mayores dosis, las sales de cobre, sobre todo en medios ácidos, producen intoxicaciones agudas.

2.6.5. Oligoelementos más escasos, que también son cofactores (Mn, Mo y Co)

El manganeso y el molibdeno, son más escasos que los anteriores en el cuerpo humano (unos pocos mg en un hombre de 70 Kg) pero forman parte de enzimas importantes; el cobalto es parte de la vitamina B_{12} (apartado 2.2.6, página 53).

a) El Mn es cofactor de una amplia serie de enzimas: carboxilasas, transferasas, deshidrogenasas, etc., entre ellas de la piruvatocarboxilasa y de la superoxido-dismutasa mitocondrial que elimina radicales peróxido en la mitocondria y es análoga a la del citoplasma que lleva Cu y Zn. Además, una parte del Mn orgánico se deposita en los huesos, y también es abundante en tejidos glandulares (mamarias, hipófisis principalmente) lo que indica funciones fisiológicas importantes que son poco conocidas.

El Mn se absorbe y transporta en forma parecida al Fe y la absorción es competitiva con este y con otros metales.

Las deficiencias de Mn son raras y poco importantes, las pocas descritas y las experimentales en animales, están relacionadas con la síntesis de mucopolisacáridos y la formación de cartílagos, huesos, fibras conjuntivas, ácido hialurónico, protrombina, etc.

En muchas enzimas que funcionan con Mn, éste puede sustituirse por Mg, lo que reduce los casos de carencia. Los síntomas de carencia, muy poco frecuentes, son malformaciones en el esqueleto y en los cartílagos, hemorragias, y alteraciones generales.

Las dosis recomendadas varían entre 2,5 y 5 mg y se encuentra en los cereales enteros, legumbres, verduras, frutos secos, etc. Las dosis altas de Mn son poco tóxicas.

b) El Mo, todavía es más escaso que el Mn (menos de 10 mg en todo el cuerpo) pero hay tres tipos de oxidasas importantes para las que es coenzima: xantin-oxidasas necesarias para el metabolismo de las bases púricas; aldehido oxidasas implicadas en diversas pautas metabólicas, y sulfito-oxidasa implicada en la oxidación y excreción del azufre.

Para su absorción intestinal compite con el Fe y el Cu.

No se han descrito carencias en el hombre, pero en animales experimentales se ha observado inhibición del crecimiento.

Las dosis recomendadas varían entre 1 y 5 mg/día y se encuentra en cereales completos, legumbres y carnes.

A dosis altas es tóxico y se han descrito intoxicaciones de ganado que pasta en suelos ricos en Mo.

c) El cobalto (1-2 mg en todo el cuerpo) forma parte de la vitamina B_{12} y la dosis necesaria se ingiere con la propia vitamina, suficiente en dietas normales variadas.

Algunos trabajos marcan que el ion cobalto libre también actua en la eritropoyesis y otros procesos fisiológicos.

Dosis altas de Co son tóxicas.

2.6.6. Oligoelementos considerados esenciales cuyo mecanismo de acción es poco conocido

El cromo, el vanadio, el estaño y el níquel se consideran bioelementos esenciales pero de su papel bioquímico se conoce muy poco.

Su necesidad se ha visto en experiencias con animales alimentados con dietas sintéticas de componentes puros, cuyos síntomas patológicos carenciales se corregían por adición de estos elementos; también se han observado carencias en enfermos con alimentación parenteral.

Los cuatro se encuentran en el cuerpo en cantidades que varían entre 10 y 15 mg

El cromo es el más estudiado y es necesario para el metabolismo de la glucosa y la función de la insulina; el compuesto responsable es un complejo orgánico, llamado factor de tolerancia a la glucosa, que está constituido por Cr^{3+}, dos moléculas de ácido nicotínico y varios aminoácidos coordinados con el metal; se supone que favorece la unión de la insulina a los receptores de la membrana celular.

También está relacionado con el metabolismo del colesterol y de las lipoproteínas del suero.

Las deficiencias de Cr^{3+} producen hiperglucemia e hipercolesterolemia. La adición de Cr^{3+} a la dieta baja la tasa de colesterol y de azúcar y mejora el equilibrio LDL/HDL de las lipoproteínas sanguíneas.

Las dosis recomendadas varían entre 200 y 500 μg/día y algunos científicos opinan que su deficiencia debe ser frecuente y que contribuye a las altas incidencias de diabetes y enfermedades cardiovasculares.

Se encuentra abundante en la levadura, en forma de complejo orgánico que es bien absorbido; en uva, hígado, melazas de remolacha, quesos, etc.

A dosis relativamente altas es poco tóxico.

El vanadio se encuentra como V^{5+} (vanadato) en pequeña proporción, en el tejido óseo y dientes, (estructura molecular semejante al fosfato) y también interviene en el metabolismo de los lípidos y en la biosíntesis del colesterol. En experiencias carenciales con pollos, se ha observado retraso en el crecimiento, corregido por administración de vanadatos.

La dosis recomendable es incierta y puede variar entre 100 y 1.000 μg de vanadato amónico.

Existe, en casi todos los alimentos, en cantidades de pocas ppm. Con dosis altas es tóxico y produce una depleción de vitamina C en el organismo.

El níquel también ha sido capaz de corregir síntomas carenciales en animales experimentales. Parece que activa varias enzimas de pautas metabólicas diversas e importantes, deshidrogenasas y carboxilasas principalmente. Se sabe que en vegetales es cofactor de algunas enzimas.

La dosis propuesta es de 3-4 mg/día y se encuentra en los alimentos vegetales. Dosis mayores son poco tóxicas.

El estaño, se descubrió, como factor de crecimiento, en experiencias con animales, pero no se han observado carencias en el hombre. Bien al contrario, los que consumen conservas envasadas con hojalata, ingieren cantidades importantes de Sn^{2+}, sobre todo con alimentos ácidos y que tienen agentes quelantes como antocianos o ácidos fenólicos. Su toxicidad es baja.

La carencia de *silicio* da síntomas patológicos en experiencias de laboratorio con ratas y pollos; las alteraciones más importantes se producen en los huesos, cartílagos y piel, con retraso en el crecimiento.

El Si parece necesario para la síntesis de mucopolisacáridos, colágeno, ácido hialurónico, etc., que son esenciales para el desarrollo del tejido óseo, tejido conjuntivo, etc. Se dice que enlaces fibra-Si-O-Si-fibra, contribuyen a la consistencia de estos tejidos.

La carencia de Si, también se ha relacionado con aterosclerosis.

El cuerpo humano adulto contiene de 1 a 3 g de silicio.

Abunda en los alimentos ricos en fibra, sobre todo en cereales.

2.6.7. Elementos tóxicos que dan síntomas carenciales en experiencias con animales

El plomo, el arsenico y el selenio son bien conocidos por su toxicidad para el hombre; sin embargo, experiencias carenciales indican que son indispensables para el desarrollo de los animales.

La carencia de *plomo* produce anemia por perturbación de la hematopoyesis, retraso en la absorción de Fe y falta de las oxidasas que lo contienen.

En cambio el exceso de Pb^{2+} produce también anemia por otro mecanismo, al perturbar la biosintesis de porfirinas y del grupo hemo. El Pb^{2+} se acumula en los eritrocitos, riñones, hígado y cerebro.

La contaminación de los alimentos con Pb se produce en los cultivos cercanos a las carreteras por la emisión de los coches que usan gasolinas con aditivos de plomo (plomo-tetraetilo) y, por otra parte, con alimentos enlatados, por las soldaduras de los botes de hojalata, que van desapareciendo del mercado.

Se calcula que, en los países desarrollados, se ingieren unos 250 μg de Pb/día del que se absorbe una pequeña parte (aproximadamente un 10%) y el resto se elimina con la bilis y con la orina; aún así, un hombre adulto almacena en su cuerpo 100-300 mg de plomo.

La *carencia de arsénico,* en animales experimentales produce retraso en el crecimiento, destrucción de eritrocitos, alteración del bazo con acumulación de hierro, pérdida del pelo, etc.

En cambio, la intoxicación crónica por dosis moderadas, produce cansancio, vómitos y diarreas, dolores abdominales y musculares, trastornos nerviosos y, a mayor plazo, la muerte.

El As ingerido se acumula en el pelo y las uñas, en la piel y en el hígado; los mariscos son ricos en As por su capacidad de retención.

La ingestión de As con los alimentos es pequeña y muy variable; puede estimarse en 10-50 μg/día y se elimina con las heces y con la orina.

La *carencia de selenio* produce, en animales experimentales, retraso en el crecimiento, cataratas, falta de reproducción, etc. En el hombre se han descrito síntomas carenciales en algún enfermo sometido a alimentación parenteral.

El Se es necesario para la actividad de la glutatión-peroxidasa, la cual capta radicales peróxido en la célula cortando su acción nociva sobre la membrana. Esta acción es análoga a la que ejerce la vitamina E (ver apartado 2.3.3, página 62) y las carencias de ésta pueden confundirse o solaparse con las de Se.

Se absorbe bien en forma de seleniatos o selenitos (como los sulfatos y sulfitos) y se acumula en el hígado. En algunas proteínas importantes, bien purificadas, se ha encontrado Se ligado. Se excreta con la orina y las heces.

El Se se encuentra en carnes, hígado, riñones, mariscos y algunos vegetales que crecen en suelos ricos en él. En el cuerpo humano hay alrededor de 15 mg de Se.

El Se es tóxico aún a dosis bajas; los requerimientos en la dieta se estiman en 50-100 μg/día y dietas que contengan 5 mg/Kg ya son tóxicas; sin embargo la intoxicación de Se por alimentos es muy rara. En cambio, el ganado que pasta en terrenos ricos en Se, tiene intoxicaciones graves.

El *cadmio* se ha citado, por algunos científicos, como oligoelemento necesario, pero no hay acuerdo sobre ello.

RESUMEN

1. Las vitaminas se descubrieron cuando se observó que algunas enfermedades graves, de causa desconocida, se curaban cambiando los alimentos de la dieta. Estas enfermedades son llamadas carenciales y a los componentes de los alimentos cuya carencia las produce se llaman vitaminas porque la primera que se identificó era una amina.

2. Las vitaminas se dividen en dos grandes grupos, las hidrosolubles y las liposolubles. Las primeras se eliminan con facilidad y no se sobreacumulan en los tejidos, las segundas pueden almacenarse y ser tóxicas por sobredosis.

3. La mayor parte son coenzimas de enzimas importantes y los síntomas carenciales se deben a los trastornos metabólicos debidos a la falta de esa actividad enzimática. Se conocen las estructuras de todas ellas, y algunas, como la B_{12}, son muy complejas. Muchas se obtienen por síntesis, en escala comercial y se usan para enriquecer alimentos.

4. Hemos visto, en este capítulo, sus estructuras, propiedades, actividades fisiológicas, patologías carenciales, papel metabólico, necesidades y aportación por los distintos grupos de alimentos.

5. También la falta de bioelementos minerales, produce síntomas carenciales. Algunos, llamados macroelementos (Ca, P, S, Na, K, Mg) forman parte de tejidos y se han de aportar en cantidades mayores que otros (microelementos) (Fe, Zn, Mn, Cu, etc.) cuyas necesidades son menores en cantidad pero no menos importantes. En este capítulo hemos visto el papel fisiológico y los síntomas carenciales de cada uno y los alimentos que los aportan.

3

CEREALES

En este capítulo entraremos en el estudio de grupos específicos de alimentos, comenzando con los cereales. Estos son la base de la alimentación de la mayor parte de la población mundial y su producción es la mayor de todos los alimentos.

Vamos a estudiar los componentes fundamentales de los cereales, su valor nutritivo y sus transformaciones en los procesos industriales (molienda, panificación, malteado, etc.) en sus aspectos químicos y bioquímicos.

3.1. Ideas generales

Los cereales constituyen la principal fuente de alimentos para la humanidad. Se cultivan: trigo, arroz, maíz, cebada, sorgo, avena, mijo, centeno y triticale (cruce de trigo y de centeno).

La producción mundial de cereales es superior a 1.600 millones de toneladas; el trigo, el arroz y el maíz suman las tres cuartas partes del total (más de 400 millones de toneladas cada una); entre estas tres cosechas aportan unos 1.300 millones de toneladas de grano. La cebada también es importante, siendo su producción alrededor de 160 millones de toneladas.

Entre todas las plantas cultivadas, sólo siete alcanzan una producción anual de más de 100 millones de toneladas, y entre ellas, el trigo, el arroz y el maíz ocupan los tres primeros lugares y la cebada el quinto, a continuación de la patata. El trigo y el arroz constituyen el alimento básico de las cuatro quintas partes de la población mundial. El 60% de las proteínas consumidas actualmente por el hombre, provienen de los cereales.

El trigo, consumido por el hombre principalmente en forma de pan y otros productos horneados, es el cereal más importante en Europa, Oriente Próximo, América del Norte y Oceanía. El arroz es el alimento básico para la mitad de la humanidad; el 88% de la producción se consume en Extremo Oriente, siendo también importante en algunas áreas de África y América del Sur. El maíz es el cereal básico de América Central y México, siendo también alimento importante en América del Sur y sudeste de África. El sorgo y el mijo constituyen el alimento básico en grandes áreas de África.

Aunque las variaciones anuales son grandes, en el Cuadro 3.1, vemos unos datos indicativos de la producción mundial de los distintos cereales (valor medio anual en el período 1980-1994).

Asia produce la mayor parte (más de 650 millones de toneladas) sobre todo de arroz; América produce alrededor de 500, sobre todo en los EEUU; Europa más de 400 y África algo más de 75 millones de toneladas.

CUADRO 3.1. Producción mundial de cereales por año (entre 1980 y 1994) (Millones de toneladas).

Trigo	460
Arroz	420
Maíz	450
Cebada	160
Sorgo	75
Avena	45
Mijo	30
Centeno	25
Total	1.665

El trigo y otros granos comenzaron a cultivarse hacia los años 8000 a 6000 a. C., en el delta del Nilo. El maíz constituyó el alimento básico en las grandes civilizaciones americanas precolombinas –azteca, maya, inca–, habiéndose localizado granos fosilizados en yacimientos preincaicos de 5.000 años de antigüedad. El cultivo del arroz surgió, simultaneamente, en el sudeste asiático y en África; los primeros datos del cultivo del arroz en China están fechados alrededor del año 2800 a. C.

Además de su consumo directo por el hombre, los cereales ocupan un lugar importante en la alimentación animal. El maíz constituye actualmente un ingrediente básico de los piensos compuestos de alta energía y, como tal, desempeña un papel prioritario en las economías de los países industrializados. La cebada, el sorgo, el centeno y la avena se utilizan, fundamentalmente, en la alimentación animal. Los subproductos de la industrialización de algunos granos –principalmente los salvados de trigo y arroz– son también una materia prima importante para este fin.

El salvado y germen de arroz y el germen de maíz constituyen una fuente de aceite comestible. Finalmente, cabe citar la importancia de algunos cereales –maíz, sobre todo– como materia prima para la obtención industrial de almidón, y el papel importante de la cebada en la industria cervecera.

3.2. Estructura y composición general de los cereales

Los granos de los distintos cereales tienen una estructura semejante, adaptada a su función natural como semillas de gramíneas. Tienen protección externa, un germen protegido por una pared dura y un depósito de almidón para el alimento de la nueva plántula.

En algunos cereales (arroz, cebada y avena) hay una sobrecubierta pajiza, resistente, lignificada y silícea (cascarilla), y debajo de ésta hay una cutícula (pericarpio); otros, (trigo, maíz, centeno, etc.) sólo tienen el pericarpio (Figura 3.1).

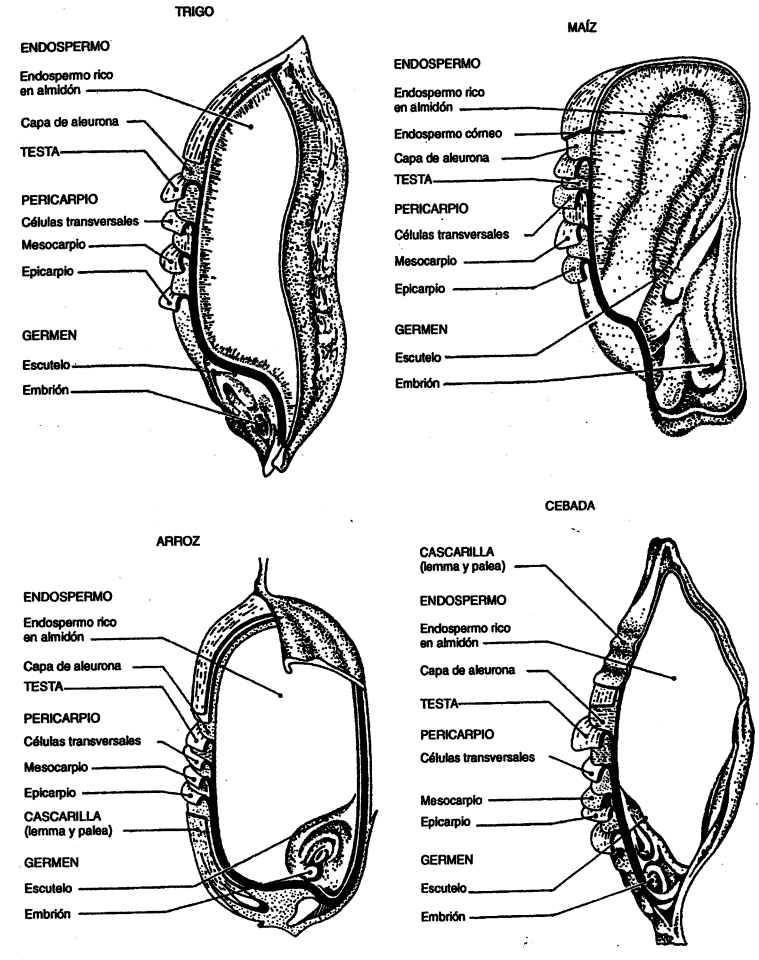


FIGURA 3.1. Sección longitudinal de los granos de trigo, maíz, arroz y cebada.

Éste está formado por tres capas de células y otra más profunda llamada tegmen o testa.

El endospermo tiene una capa diferenciada externa, (aleurona), donde reside casi toda la actividad enzimática, y el resto del grano, que es la parte de mayor peso, constituye la reserva energética de la semilla.

El germen contiene el embrión, rodeado de una cubierta protectora (escutelo) que también desarrolla actividades enzimáticas durante la germinación.

La cascarilla es lignocelulósica y silícea; el pericarpio y el germen son ricos en aceite, proteínas, vitaminas, minerales y celulosa; el endospermo es rico en almidón.

3.3. Componentes principales de los cereales

Al estudiar las composiciones de los cereales, hay que distinguir entre las del grano entero y las de los productos que resultan de su elaboración industrial (harina de trigo, arroz blanco, copos de maíz, etc.) que son los usados generalmente como alimentos.

Como se observa en el Cuadro 3.2 los cereales son, sobre todo, ricos en hidratos de carbono y, por tanto, alimentos calóricos. Sin embargo, la proporción de proteínas es buena y, en algunos casos (avena, triticale), muy importante. Las cantidades de grasa, fibra y cenizas son bajas pero considerables en relación con las propiedades organolépticas y nutritivas.

El margen de variación debido a las variedades, métodos de cultivo, climas, etc., es grande.

3.3.1. Hidratos de carbono en los cereales

Los hidratos de carbono representan el 65-90% del peso seco de los granos de cereales, siendo en general más abundantes en el arroz y en la cebada (86-88%) y más escasos en la avena (alrededor del 65%). El componente principal de esta fracción es el almidón. Otros componentes importantes de la fracción hidratos de carbono son las hemicelulosas, la celulosa y los azúcares libres. En el Cuadro 3.3 se indica, a título orientativo, el porcentaje de estos constituyentes en algunos granos.

CUADRO 3.2. Composición química aproximada de los granos enteros de cereales[1].

Cereales	Proteínas[2]	Grasas	Hidratos de carbono		Cenizas	Factor de conversión de N en proteína
			Totales	Fibra		
Arroz[3]	10,1	2,1	86,4	1,0	1,4	5,95
Avena	22,4	9,8	64,0	3,9	3,8	6,25
Cebada	10,1	1,1	87,6	0,8	1,2	5,83
Centeno	13,6	1,9	82,5	2,2	2,0	5,83
Maíz	10,3	4,5	83,8	2,3	1,4	6,25
Mijo	11,2	3,3	82,7	3,6	2,8	5,83
Sorgo	12,3	3,7	82,1	1,9	1,9	6,25
Trigo	13,4	2,4	82,3	2,4	1,9	5,83
Triticale	20,2	4,5	73,1	—	2,2	5,83

[1] Porcentaje, sobre materia seca, de grano completo.
[2] Porcentaje de nitrógeno multiplicado por el factor reseñado en la última columna del cuadro.
[3] Arroz descascarillado.

CUADRO 3.3. Contenido de hidratos de carbono de los granos de cereales[1].

Constituyente	Arroz[2]	Maíz	Sorgo	Trigo
Almidón	85	70	75	60
Hemicelulosas	2	3	2,5	5
Celulosa	1	2,5	2,5	2
Azúcares libres	1	2,5	2	3

[1] Porcentaje sobre sustancia seca. Los datos son indicativos. Granos completos.
[2] Descascarillado.

En general, el almidón se concentra en el endospermo, los azúcares libres en el germen y las hemicelulosas y celulosa en el pericarpio.

Por ejemplo, en el maíz, el 98% del almidón del grano se encuentra en el endospermo, y el 70% de los azúcares libres en el germen. En el arroz descascarillado el 50% de las hemicelulosas y el 62% de la celulosa se localizan en el salvado.

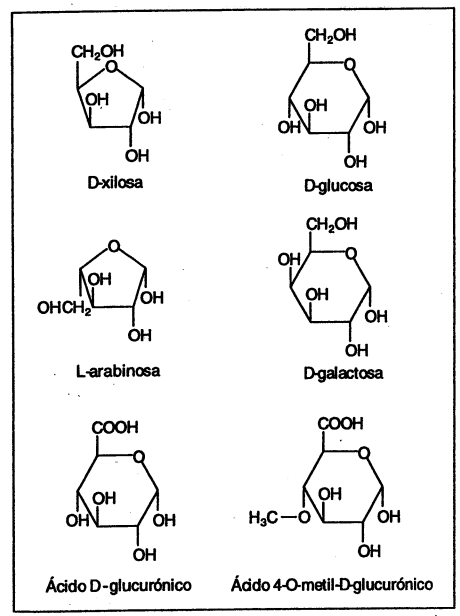


FIGURA 3.2. Azúcares constituyentes de las hemicelulosas de los cereales.

Las hemicelulosas de los cereales influyen mucho en las propiedades de absorción de agua y consistencia de las masas.

Una parte de ellas, hidrosolubles, absorben mucha agua y dan viscosidad. Las insolubles hinchan mucho y determinan las características reológicas de las masas; ambas influyen en las características de la cocción.

Los azúcares más abundantes en las hemicelulosas de los granos enteros de cereales, son la D-xilosa y la L-arabinosa. También se han identificado, en menor proporción, hexosas y sus derivados, principalmente D-galactosa, D-glucosa, ácido D-glucurónico y ácido 4-0-metil-D-glucurónico.

En la Figura 3.3 se observa la estructura típica de una hemicelulosa, soluble en agua, de la harina de trigo.

Los granos de cereales contienen alrededor del 1-3%, en peso, de azúcares libres, que son más abundantes en el germen y en las capas de salvado que en el endospermo. El azúcar más abundante en todos los granos, así como en cualquier fracción de los mismos, es la sacarosa, seguida por el trisacárido rafinosa (Figura 4.3).

La celulosa abunda en el pericarpio y en el germen de los cereales, como constituyente estructural de las paredes celulares y tiene interés como aporte de fibra dietética.

La lignina es un componente importante de la cascarilla y paja de los cereales; en la cascarilla del arroz se encuentra en proporción del 20-50% junto con las celulosas y hemicelulosas.

3.3.2. Proteínas en los cereales

Las proteínas representan alrededor del 13%, en peso, del grano entero de trigo. Porcentajes más bajos –alrededor del 10%– se presentan en el arroz, cebada y maíz, y mayores –20 a 22%– en la avena y el triticale.

La distribución de las proteínas entre los diversos tejidos que constituyen el grano, y aún en el interior de los mismos, no es uniforme y varía de un cereal a otro (Cuadro 3.4). Las concentraciones mayores se encuentran en las capas más externas del endospermo (capas subaleurónicas), en la propia aleurona y en el germen. El interior del endospermo suele contener menor proporción de proteínas que la media del grano.

CUADRO 3.4. Distribución de las proteínas entre los diferentes tejidos de los granos de cereales[1].

Parte del grano	Trigo	Maíz	Sorgo	Centeno
Pericarpio	4,4	3,0	7,00	17,58
Aleurona	19,7	19,0	7,00	17,58
Endospermo	—	—	12,30	12,00
Exterior	13,7	27,7	—	—
Medio	8,8	7,5	—	—
Interior	6,2	5,6	—	—
Germen	33,3	26,5	20,84	44,74
Escutelo	26,7	16,0	—	—

[1] Gramos de proteína en 100 g (sustancia seca) de la parte del grano considerada.

En general, el 60-80% de las proteínas totales de los granos de los cereales son prolaminas y glutelinas. Una fracción importante de las albúminas y globulinas son enzimas (principalmente amilasas, lipasas y proteasas); la mayor parte de las actividades enzimáticas del grano se encuentran localizadas en el germen y en la aleurona. Las prolaminas y las glutelinas son proteínas de reserva, que se sintetizan en las últimas etapas de la maduración de la semilla, y que se depositan, en forma de gránulos o glóbulos, en el citoplasma de las células del endospermo; estas proteínas se movilizan durante la germinación, sirviendo de reserva de nitrógeno al germen.

Hay también, en la harina, una fracción de glicoproteínas que absorbe agua e influye en el amasado.

En el Cuadro 3.5 se da la composición en aminoácidos de las proteínas de los granos enteros de cereales, las cuales son deficientes en uno o más aminoácidos esenciales. El primer aminoácido limitante es la lisina, seguido, generalmente, por la metionina y treonina y, en el caso del maíz, por el triptófano. En el Cuadro 3.6 se presentan algunos datos sobre el valor

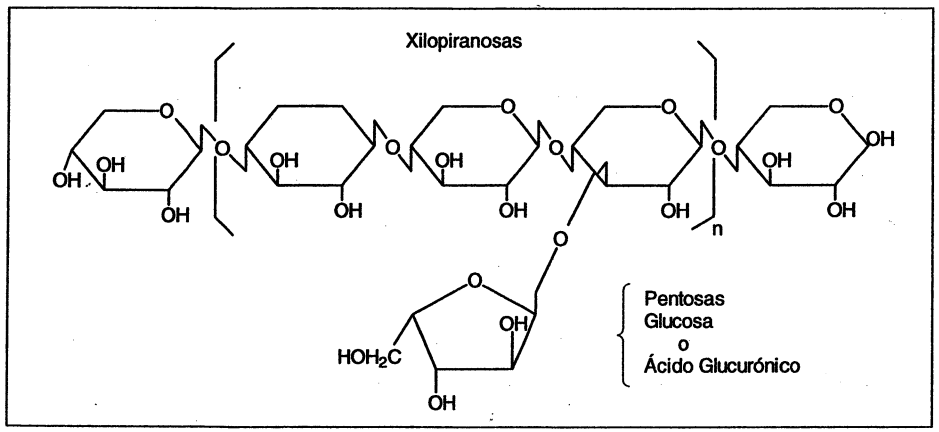


FIGURA 3.3. Estructura típica de hemicelulosa soluble en agua del endospermo del grano de trigo.

CUADRO 3.5. Composición en aminoácidos de las proteínas de los granos enteros de cereales[1].

Aminoácido	Arroz[2]	Avena[2]	Cebada	Centeno	Maíz	Sorgo	Trigo	Triticale
Ácido aspártico	9,7	8,7	6,80	7,20	7,00	6,00	3,7	5,90
Ácido glutámico	18,4	21,7	26,10	23,70	17,90	21,50	20,0	30,88
Alanina	6,0	5,0	4,40	4,40	7,90	9,50	4,2	3,63
Arginina	8,5	6,8	4,40	4,90	3,70	2,80	10,6	4,88
Cisteína	1,6	2,1	1,25	1,70	1,70	1,10	1,5	2,76
Fenilalanina	5,6	5,2	5,40	4,00	4,60	5,00	2,6	6,25
Glicina	4,9	5,2	4,20	4,50	3,20	3,30	6,1	3,95
Histidina	2,5	2,4	2,20	2,30	2,50	2,20	4,1	2,48
Isoleucina	4,4	3,9	3,80	3,30	3,40	3,90	2,9	4,14
Leucina	8,4	7,6	7,10	5,90	12,20	4,40	5,1	6,72
Lisina	4,0	4,5	3,90	3,80	2,60	2,10	3,7	3,04
Metionina	2,4	2,2	2,60	2,90	1,40	1,50	1,2	1,92
Prolina	5,0	5,5	11,40	8,90	8,30	8,10	9,0	10,70
Serina	5,2	4,6	3,70	4,20	3,20	4,80	5,3	4,56
Tirosina	4,9	3,0	1,90	1,50	2,80	1,60	1,7	2,35
Treonina	4,0	3,4	3,40	3,70	2,90	3,20	2,4	3,13
Triptófano	1,2	3,3	2,60	2,20	2,20	1,00	1,1	1,58
Valina	6,4	5,5	5,30	3,30	4,60	5,20	4,2	5,00

[1] g/100 g de proteína.
[2] Sin cascarilla.

CUADRO 3.6. Valor nutritivo de las proteínas de los granos enteros de cereales.

Cereales	VB	PER	Aminoácidos limitantes	
			1º	Secundarios
Arroz	75	1,90	Lisina	Metionina y Treonina
Avena	—	1,75	Lisina	Metionina y Treonina
Cebada	—	—	Lisina	Isoleucina y Treonina
Centeno	—	1,61	Lisina	Fenilalanina
Maíz	60	1,20	Lisina	Triptófano
Sorgo	—	—	Lisina	Metionina y Tirosina
Trigo	67	1,50	Lisina	Isoleucina
Triticale	—	1,55	Lisina	—

nutritivo de las proteínas de cereales. Se observa que el índice de eficacia proteica se encuentra comprendido entre 1,20 para el maíz, y 1,90, para el arroz. Las proteínas del arroz son las de mayor calidad nutritiva entre las de los cereales.

Actualmente, los genetistas están desarrollando variedades de cereales con alto contenido en lisina. Se dispone ya de variedades de maíz, avena y cebada, con proteínas de mayor calidad que las variedades tradicionales.

La fermentación de harinas de cereales, como la de maíz, por cultivos mixtos de levaduras y bacterias lácticas, mejora su valor nutritivo porque los microorganismos incorporan proteínas, aminoácidos y vitaminas. Por ejemplo, el Lactobacillus plantarum acumula lisina en su medio de cultivo. Estos métodos ancestrales se estudian ahora sobre bases científicas.

Las harinas de trigo, centeno y cebada producen, en una proporción del orden del 1‰ de algunas poblaciones de niños, una enfermedad de intolerancia al gluten con degeneración de la mucosa intestinal (enteropatología del gluten o patología celíaca). Esta intolerancia se debe al alto contenido en prolaminas.

3.3.3. Lípidos de los cereales

Los lípidos representan, normalmente, el 1-4% del peso del grano (Cuadro 3.2); la avena

es más rica en grasa (9-10%). Se encuentran concentrados en el epicarpio y en el germen.

Los lípidos de los cereales son, principalmente, triglicéridos y, en segundo lugar, fosfolípidos. También se encuentran mono- y di-glicéridos y ácidos grasos libres.

En el insaponificable hay fitosteroles, escualeno y otros hidrocarburos de cadena larga (apartado 5.2.4, página 170).

Una parte de los lípidos de los cereales estan enlazados con el almidón y no se extraen con éter, si previamente no se disocian; análogamente hay lipoproteínas que influyen en las propiedades de los productos elaborados, como veremos más adelante. Algunas lipoproteínas se comportan como las hemicelulosas (apartado 3.3.1, página 76).

Aunque el contenido en grasa de los cereales enteros es bajo, su influencia en la calidad es grande porque, después de triturados, se oxidan dando sabores rancios; la existencia de lipoxidasas y peroxidasas en el pericarpio y aleurona aumenta la oxidación.

Algunos cereales tienen carotenoides que dan el color amarillo a las harinas (5-7 mg/Kg). Las lipoxidasas y peroxidasas los decoloran, lo que se observa en las harinas enranciadas.

3.3.4. Vitaminas y minerales en los cereales

En el Cuadro 3.7 se dan algunos datos indicativos sobre la riqueza en vitaminas de los granos enteros de cereales. Los cereales constituyen una buena fuente de vitaminas del grupo B, siendo la más abundante la niacina, seguida por el ácido pantoténico, la piridoxina y la tiamina. También son ricos en inositol y tocoferoles. No contienen, o bien se encuentran en proporción muy baja, otras vitaminas importantes, como la C, B_{12}, A y D. Algunas de las vitaminas de los cereales se encuentran ligadas a otros componentes macromoleculares y no se conoce bien su eficacia en la dieta. Así, sólo el 25% de la riboflavina del arroz y el 15% de la niacina del salvado de arroz se encuentran en forma libre.

Los minerales constituyen el 1-3% del peso del grano (Cuadro 3.2). El porcentaje más alto lo presenta la avena (aproximadamente, 4% de cenizas); estos constituyentes se localizan, en su mayor parte, en el pericarpio del grano. La cascarilla tiene hasta cerca del 30% de cenizas que son muy ricas en sílice.

La composición aproximada media, en minerales, de los granos enteros se da en el Cuadro 3.8. Los más abundantes son el fósforo y el potasio (0,3-0,4%), seguidos, en general, por el magnesio (0,1-0,2%). En menor proporción se encuentran el silicio, el sodio y el calcio. Entre los micronutrientes, el más abundante es el hierro (30-80 mg/Kg), seguido por el manganeso, el cobre y el zinc. También contienen, en cantidades menores, otros elementos metálicos, como níquel, cobalto, selenio, cromo, vanadio, estaño, cadmio, plomo y mercurio.

CUADRO 3.7. Contenido aproximado de vitaminas en los granos enteros de cereales[1].

Vitamina	Arroz[2]	Avena	Cebada	Centeno	Maíz	Sorgo	Trigo
Ácido fólico	0,40	0,40	0,60	0,70	0,20	0,20	0,56
Ácido *p*-amino benzoico	0,30	—	—	—	—	—	5,1
Ácido pantoténico	16,6	14,5	7,3	7,7	5,0	10,4	9,1
Biotina	0,12	0,30	0,20	0,07	0,06	0,20	0,06
Colina	112	1.073	1.157	—	537	420	300
Inositol	1.220	—	—	—	—	—	—
Niacina	55	17,8	64,5	1,30	23,0	45,3	48,3
Piridoxina	10,3	1,3	3,30	—	7,0	4,7	4,7
Riboflavina	0,60	1,8	2,2	1,8	1,0	1,3	3,1
Tiamina	3,45	7,0	5,7	4,4	4,0	3,3	7,9
Vitamina A (carotenos)	0,13	—	—	—	4,1	—	—
Vitamina B_{12}	0,0005	—	—	—	—	—	—
Vitamina E (tocoferoles)	13,1	6,6	6,8	17,4	3,0	—	4,3

[1] mg/Kg sustancia seca.
[2] Descascarillado.

Así, la aportación de los cereales a las necesidades dietarias de elementos minerales, es muy importante.

Una gran parte del fósforo presente en los cereales se encuentra combinado con el mio-inositol, formando el ácido fítico o hexafosfato del mio-inositol (Figura 3.4), cuyas sales de calcio y magnesio constituyen la fitina. Entre el 15 y el 45% del fósforo de la harina de trigo es fitínico; los porcentajes para el arroz elaborado, el salvado de trigo y el salvado de arroz son, respectivamente, 40, 82-97 y 90. El fósforo de los fitatos de Ca y Mg, insolubles, es mal asimilado por el organismo humano, y, adicionalmente, el ácido fítico se combina con numerosos iones, disminuyendo drásticamente la asimilación de los mismos. Así, en los cereales, sólo el 38-65% del cinc presente es aprovechado por el organismo, frente al 79-95% del contenido en productos animales. También la fitina disminuye la asimilación del calcio, magnesio, hierro, cobre y otros iones.

Las fitasas presentes en los granos pueden hidrolizar, en condiciones adecuadas, la fitina, liberando el fosfato. Así ocurre en la fabricación del pan; se ha comprobado que, al cabo de tres, cinco y ocho horas de fermentación de la masa, se hidroliza el 59, 64 y 76% de la fitina. En las primeras etapas de la cocción se produce asimismo hidrólisis, por ser las fitasas relativamente termorresistentes.

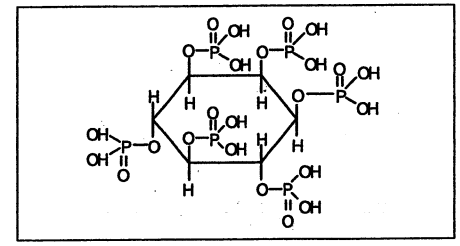


FIGURA 3.4. Estructura del ácido fítico.

3.4. Trigo; harina; panificación

El proceso de molienda tiene por objeto separar el endospermo del salvado y del germen

CUADRO 3.8. Contenido aproximado de minerales de los granos enteros de cereales.

Constituyente	Arroz[1]	Avena	Cebada	Centeno	Maíz	Sorgo	Trigo
Calcio (%)	0,01	0,10	0,09	0,07	0,03	0,02	0,04
Cobre (mg/Kg)	4,3	1,10	8,6	8,8	10,5	5,4	5,1
Fósforo (%)	0,23	0,34	0,47	0,38	0,32	0,49	0,34
Hierro (mg/Kg)	34,0	79,0	60,0	90,0	30,0	67,0	44,0
Magnesio (%)	0,08	0,16	0,14	0,13	0,17	0,18	0,18
Manganeso (mg/Kg)	15,0	51,0	18,3	75,2	20,0	21,0	38,0
Potasio (%)	0,24	0,48	0,63	0,52	0,35	0,40	0,41
Silicio (%)	0,11	—	—	—	0,02	0,20	—
Sodio (%)	0,02	0,09	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03
Zinc (mg/kg)	1,8	22,0	34,3	34,3	10,4	13,7	24,0

[1] Descascarillado.

y reducirlo a harina. Esto se realiza mediante molinos de rodillos, que erosionan, desgarran y trituran el grano, siendo esta acción diferente, respectivamente, sobre el endospermo, el salvado y el germen, lo que permite su separación por medio de tamices y separadores de aire; el endospermo es más friable y se tritura más finamente.

El proceso de molienda se desarrolla por fases, y cada fase produce un "triturado", compuesto por una mezcla de partículas de diversos tamaños que pasan a un juego de tamices, mediante el cual las partículas se separan en fracciones, según su diámetro. De este modo, al separar las partículas según su tamaño, se obtienen fracciones de diferente composición.

Cada fase de molienda da lugar a una porción de harina (las partículas de menor tamaño), que se separa en la subsiguiente operación de tamizado para formar parte del producto final y, también, a una porción de partículas de mayor tamaño, que pueden ser de dos clases:

a) Partículas con posibilidad de producir harina, las cuales pasan a la fase de molienda siguiente.
b) Partículas sin posibilidad de producir harina, las cuales se eliminan del sistema de molienda y entran a formar parte de los subproductos.

3.4.1. Los productos de la molturación del trigo

Los productos de la molienda del trigo varían, en los diferentes países y aun dentro de cada país, según las características de la instalación y las exigencias del mercado. En el Cuadro 3.9 se dan unos datos que pueden considerarse representativos.

El número de kilogramos de harina obtenidos de 100 Kg de trigo limpio se denomina "grado de extracción". El grano de trigo contiene, aproximadamente, el 84% de endospermo capaz de producir harina blanca, pero nunca es posible separarlo por completo del salvado, la aleurona y el germen para obtener harina pura del 84% de extracción. Las limitaciones mecánicas del proceso de molienda hacen que, en la práctica, sea imposible obtener extracciones superiores al 75% sin oscurecer la harina por la inclusión del salvado, aleurona y germen. En el Cuadro 3.10 se dan las proporciones de estos componentes en harinas de distintos grados de extracción.

CUADRO 3.9. Fracciones de molienda de 100 kg de trigo, en España.

Producto	Porcentaje en peso
Harina	77
Pérdidas en la molturación	1
Pérdidas en la limpieza	4
Salvado grueso	4
Salvado fino	12
Germen	2

CUADRO 3.10. Proporción de germen, salvado y endospermo, incorporados a las harinas de varios grados de extracción.

	Grado de extracción (%)		
	100	85	80
Salvado	13,5	3,4	1,4
Germen	2,5	1,6	1,4
Endospermo	84,0	79,7	77,0

3.4.2. Composición de los productos de la molienda del trigo

En apartados anteriores se han comentado aspectos generales de la distribución de algunos constituyentes entre las diversas partes anatómicas y fracciones de los cereales. En este apartado se estudiará con mayor detalle el grano de trigo.

La distribución, en el grano, de los componentes del trigo puede considerarse de dos formas:

a) Por análisis de las fracciones de molienda.
b) Por análisis de las partes morfológicas del grano, obtenidas por disección.

Gracias a la microdisección se sabe, desde hace años, que los constituyentes químicos se distribuyen de forma heterogénea entre las diferentes partes anatómicas del grano de trigo. Así, el escutelo, que supone menos del 2% en peso del grano, contiene el 60% de la tiamina. La mayor parte de la niacina (82%) se encuentra localizada en la capa de aleurona, cuyo peso sobre el total del grano no supera el 7%. Los minerales también se concentran en la capa de aleurona.

Esta heterogeneidad en la distribución de constituyentes da lugar a una composición química muy diversa para los productos de la molienda (Cuadro 3.11). Se observa que, en términos generales, el germen es la fracción más rica en nutrientes y en aceite, seguido por el salvado. Sin embargo, estos subproductos contienen un exceso de fibra y minerales, lo que dificulta su utilización directa en la alimentación. El proceso de molienda origina, pues, una pérdida importante de nutrientes, que quedan retenidos en los subproductos no destinados a consumo humano (Cuadro 3.12).

De las demás vitaminas del grano se pierden también cantidades entre el 60 y el 80% y lo mismo sucede con el Fe, P, Ca y Mg.

La composición de la harina y, por tanto, el grado de retención de nutrientes, depende del grado de extracción. Las harinas de grado de extracción creciente contienen menos hidratos de carbono y mayor proporción de grasa, proteínas, fibra, vitaminas y minerales (Cuadro 3.13).

3.4.3. Valor nutritivo de la harina de trigo

La harina de trigo aporta a la dieta hidratos de carbono (principalmente almidón), proteínas, grasa, vitaminas y sales minerales. Se la

CUADRO 3.11. Composición química aproximada de los productos de la molienda del trigo[1].

Componente	Harina	Salvado	Germen
Proteínas[2]	10	15	28
Lípidos[2]	1	5	12
Cenizas[2]	0,5	6	5
Hidratos de carbono[2]	78,5	64	45
Fibra cruda[2]	0,2	22	8
Tiamina[3]	100	800	2.000
Riboflavina[3]	30	300	700
Niacina[3]	700	29.000	4.500
Hierro[4]	2,40	12,0	9,0

[1] 75% de extracción.
[2] Porcentaje respecto a sustancia seca.
[3] µg/100 g sustancia seca.
[4] mg/100 g sustancia seca.

CUADRO 3.12. Pérdidas de nutrientes en los subproductos de la molienda del trigo[1].

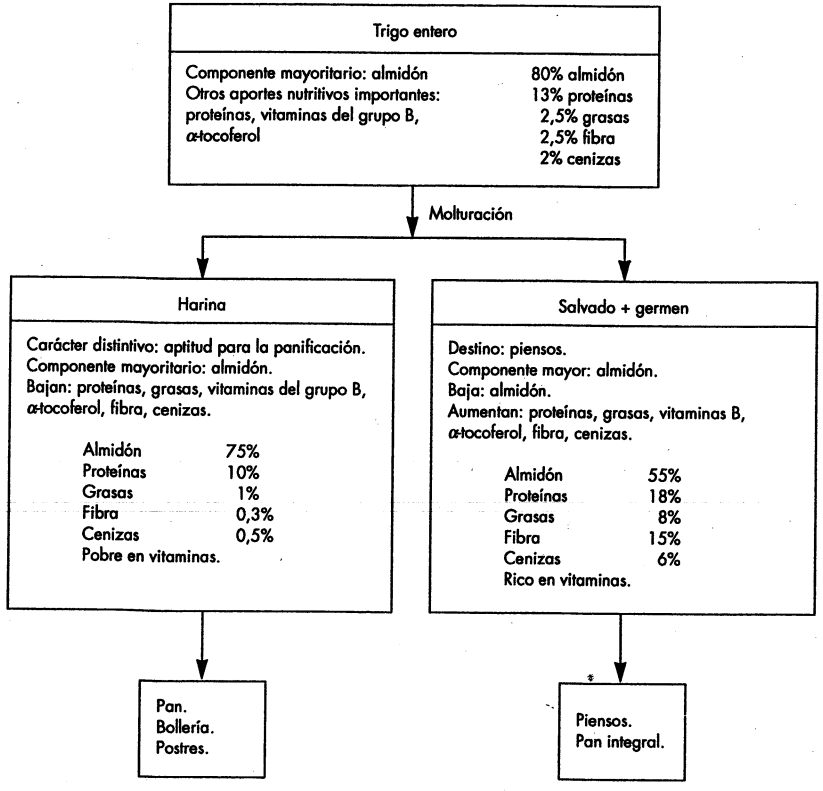
	Proteínas (g)	Tiamina (mg)	Riboflavina (mg)	Niacina (mg)
Salvado	23	0,75	0,75	37,5
Germen	6	2	0,35	1,5
Total	29	2,75	1,1	39
Porcentaje[2]	22	39	50	71

[1] Por Kg de trigo. Grado de extracción 75%. Valores indicativos, medias de varias fuentes.
[2] Porcentaje de pérdida respecto al contenido total de cada nutriente en el grano entero.

CUADRO 3.13. Composición de la harina de diferentes grados de extracción.

Constituyente	Grado de extracción (%)			
	100	85	80	70
Almidón	70	75	78	82
Proteínas (%)	13,5	12,5	12,0	11,4
Lípidos (%)	2,5	1,5	1,4	1,2
Cenizas (%)	1,9	0,92	0,72	0,44
Fibra (%)	2,5	0,33	0,20	0,10
Tiamina (µg/g)	7	3,42	2,67	0,7
Niacina (µg/g)	65	23	19	10
Riboflavina (µg/g)	2,2	1,7	1,3	0,6

ESQUEMA 3.1. Derivados del trigo.



considera como un alimento calórico, rico en hidratos de carbono, pero su contribución en proteínas y vitaminas (particularmente del grupo B) y en sales minerales, es también importante. Así, la harina y el pan contribuyen a la dieta de muchos países con una importante proporción de proteínas, y las de trigo son proteínas baratas (Cuadro 3.14).

La composición en aminoácidos de las proteínas totales de la harina de trigo se da en el Cuadro 3.15. Difiere sustancialmente de la correspondiente al grano entero (apartado 3.3, página 76), pero la pauta general es similar. También el primer aminoácido limitante es la lisina; el proceso de molienda origina una pérdida de lisina de alrededor del 25%, lo que se traduce en un PER, para la harina, más bajo que el correspondiente al grano entero de trigo (0,6-1 frente al 1,2-1,6). El segundo aminoácido limitante es la treonina. El enriquecimiento de la harina o el pan con lisina aumenta significativamente el valor biológico de sus proteínas.

CUADRO 3.14. Calorías y proteínas proporcionadas por distintos alimentos, para una misma cantidad de pesetas.

Alimentos	Calorías	Proteínas
Pan blanco	7.070	250
Patatas	3.975	106
Mantequilla	2.300	1
Margarina	4.765	1
Huevos	440	32
Leche	1.045	51
Carne (ternera)	900	90

CUADRO 3.15. Composición en aminoácidos de las proteínas de la harina de trigo[1].

Aminoácido	Contenido[1]	Aminoácido	Contenido
Alanina	2,78	Lisina	2,08
Arginina	3,80	Metionina	1,73
Ácido aspártico	4,14	Fenilalanina	4,92
Cisteína	2,11	Prolina	11,7
Ácido glutámico	34,5	Serina	5,44
Glicina	3,22	Treonina	2,82
Histidina	1,88	Triptófano	1,02
Isoleucina	4,26	Tirosina	3,25
Leucina	6,98	Valina	4,54

[1] g/16 g N.

La adición de 0,25 y 0,50% de L-lisina, a una dieta de pan blanco, origina un aumento del PER desde 1,01 hasta 1,89 y 2,09, respectivamente. La adición de L-treonina, además de lisina, permite mejorar los valores indicados, siempre que la proporción relativa de estos aminoácidos sea adecuada (1,67 partes de lisina por 1 parte de treonina). Así, el PER de las proteínas del pan blanco con 0,3% de L-lisina, se incrementa de 2,1 a 3,3 por adición de 0,1% de L-treonina.

Para mejorar su valor nutritivo, se preparan panes, galletas, bizcochos, etc., que contienen hasta el 25% de harinas de soja o cacahuete, ricas en lisina. Para no perjudicar la calidad del pan se usan harinas de mucha fuerza (apartado 3.4.5) y algunos aditivos como emulgentes, grasas, etc.

3.4.4. Enriquecimiento de la harina de trigo

La deficiencia de la harina de trigo en algunos nutrientes (vitaminas y minerales) puede resolverse por adición de vitaminas sintéticas y sales minerales. La tiamina y la niacina sintéticas se encuentran en el comercio desde 1940 y la riboflavina desde 1943. Los organismos oficiales de EEUU recomendaron la adición a los productos de cereales, especialmente harina de trigo, de once nutrientes; de las seis vitaminas incluidas, tres ya se utilizaban (tiamina, riboflavina y niacina), y las restantes (vitamina A, piridoxina y ácido fólico) se incluían por primera vez (Cuadro 3.16).

CUADRO 3.16. Niveles de enriquecimiento con vitaminas en productos de cereales[1].

Vitamina	Niveles utilizados	Niveles propuestos
Tiamina	2,4-11,0	6,4
Riboflavina	1,5-5,3	4,0
Niacina	22-75	53
Vitamina A	—	4,8
Piridoxina	—	4,4
Ácido fólico	—	0,7

[1] mg/kg.

El enriquecimiento con hierro se ha efectuado regularmente, en Estados Unidos y Gran Bretaña, durante los últimos cuarenta años. El 80-90% del pan blanco consumido en este último país, ha sido enriquecido con hierro. Los niveles de enriquecimiento propuestos en EEUU son de alrededor de 88 mg de hierro por kilogramo de harina. Para ello se recomienda utilizar sulfato ferroso o hierro reducido, con los cuales el elemento se aprovecha con mayor eficacia.

El enriquecimiento con cinc, magnesio y calcio también se ha considerado, si bien a nivel experimental.

3.4.5. La panificación

El proceso de fabricación de pan tiene tres fases: amasado, fermentación y cocción.

El trigo ocupa una posición singular entre los cereales porque la harina es capaz de formar, con agua, sal y levadura, la "masa panaria". En la fermentación, y debido al carácter elástico de la misma, la masa es capaz de retener el gas generado en su interior, aumentando su volumen y dando, por cocción, el pan. Para la fermentación, la masa se mantiene a temperatura de 25 a 30 °C; las levaduras fermentan los azúcares existentes (maltosa, glucosa), desprendiendo CO_2, que es retenido por la masa elástica, esponjándola. Los azúcares fermentables preexistentes se agotan rápidamente, pero las amilasas de la harina están produciendo maltosa y glucosa desde que encuentran la humedad suficiente. También se generan en la fermentación un gran número de componentes volátiles (alcoholes, aldehídos, etc.), que contribuyen a producir el aroma típico del pan recién cocido.

La mayor parte de los constituyentes de la harina contribuyen al proceso de panificación. No obstante, las proteínas son las responsables principales de la capacidad de la harina de trigo para originar la masa panaria.

a) Las proteínas de la harina y su papel en la panificación

Las proteínas constituyen el 9-13% del peso seco de la harina de trigo. El 85% de las mismas poseen la característica singular de combinarse con el agua, dando lugar al denominado "gluten", que confiere a la masa la capacidad de retener gas. El gluten puede aislarse sometiendo la masa, constituida por una mezcla de harina y agua, a un trabajo mecánico bajo corriente de agua, que arrastra el almidón y, también, los constituyentes solubles. El gluten aislado posee propiedades plásticas características –alta cohesividad, extensibilidad y elasticidad–, que son propias de la masa panaria. En estado seco, contiene 75-80% de proteínas, 5-15% de almidón, 5-10% de lípidos y menos del 1% de elementos minerales.

El gluten está constituido por dos grupos principales de proteínas: gluteninas, de alto peso molecular (100.000 a más de 2.000.000), que son glutelinas, (o sea, proteínas insolubles en soluciones salinas neutras y en etanol del 70%, y solubles o dispersables en soluciones diluidas de ácidos o bases) y gliadinas, de bajo peso molecular (25.000 a 100.000), que son prolaminas, o sea, proteínas solubles en etanol del 70%. Las gluteninas, cuando se hidratan, forman una masa muy tenaz y elástica, mientras las gliadinas dan lugar a una masa más fluida, viscosa y poco elástica. El gluten, en conjunto, muestra propiedades de cohesión, elasticidad y viscosidad intermedias.

Las restantes proteínas de la harina (15% de las totales) son, principalmente, albúminas y globulinas, solubles en agua o en soluciones salinas neutras, y no poseen las características típicas del gluten. Gran parte de las mismas son proteínas enzimáticas. Las harinas de mayor calidad panadera, son más ricas en glutelinas.

Las proteínas del gluten, gliadinas y glutelinas, contienen una proporción muy alta (más del 35%) de ácido glutámico y relativamente alta (12-14%) de prolina. El ácido glutámico se encuentra principalmente como glutamina, y los datos experimentales indican que los restos de glutamina son responsables, en gran parte, de las propiedades mecánicas del gluten, porque permiten la formación de un gran número de puentes de hidrógeno. Las proteínas del gluten también contienen una proporción alta de restos no polares –grupos alifáticos y aromáticos–, los cuales, en medio acuoso, tienden a asociarse (interacciones hidrófobas).

El elevado peso molecular de las gluteninas se debe a la asociación de cadenas, de menor peso molecular, mediante puentes disulfuro. Si estos puentes se rompen, por acción de agentes reductores, la glutenina pierde sus propiedades mecánicas, adquiriendo características viscoelásticas similares a las de la gliadina. Los fragmentos obtenidos por reducción de la glutenina poseen un peso molecular bastante uniforme, de alrededor de 20.000, semejante al de las gliadinas. Por tanto, las propiedades viscoelásticas de la glutenina son, en gran parte, función de la presencia, en proporción adecuada, de enlaces disulfuro intra- e intermoleculares y están directamente relacionadas con la calidad panadera de la harina.

Las harinas "fuertes" retienen el CO_2 formado en la fermentación y dan panes muy esponjados; las glutelinas de estas harinas tienen una estructura reticular con muchos puentes disulfuro. En cambio, las harinas "flojas" dan panes más densos y sus glutelinas tienen menos puentes S-S y pesos moleculares más bajos. La fabricación industrial de pan, exige harinas de fuerza adecuada no excesiva ya que las muy fuertes producen "ojos" más pequeños.

Así pues, la formación de enlaces cruzados en las gluteninas modifica la calidad panadera de las harinas, y los puentes disulfuro desempeñan, en este sentido, un papel fundamental; de la proporción de este tipo de enlaces, principalmente intermoleculares, depende, en gran parte, la capacidad de alargamiento –extensibilidad– de la masa, así como la tendencia de la misma a volver a su estado original –elasticidad.

La adición de agentes químicos a las harinas o a las masas, permite regular la proporción relativa de enlaces cruzados y modificar las características reológicas de las masas panarias.

Los agentes reductores (sulfitos o compuestos que tengan grupos sulfhidrilo, como cisteína o glutatión) producen una ruptura de enlaces disulfuro intermoleculares, disminuyendo el tiempo de amasado de harinas demasiado fuertes –poco extensibles– y mejorando las características viscoelásticas de sus masas.

La adición de agentes oxidantes mejora la fuerza de las harinas, manteniendo los enlaces intermoleculares de las gluteninas y provocando la formación de mayor número de puentes disulfuro. Entre los oxidantes más comunes se encuentran los bromatos, los persulfatos y la vitamina C (en forma de ácido dehidroascórbico) (apartado 3.4.7, página 92).

b) Las amilasas

Como se ha indicado, las restantes proteínas de la harina –albúminas y globulinas– constituyen las denominadas proteínas citoplasmáticas, y, en su mayor parte, son sistemas enzimáticos. Entre las enzimas destacan, por su papel en el proceso de panificación, las alfa y beta-amilasas.

Como es sabido, las beta-amilasas hidrolizan, exclusivamente, los enlaces alfa-1,4, glucosídicos externos de las moléculas de amilosa y amilopectina, con producción rápida de moléculas de maltosa. La acción de las beta-amilasas se inicia por los extremos no reductores de las cadenas, deteniéndose cuando se alcanza un enlace alfa-1,6, que implica una ramificación (Figura 3.5). El residuo se llama dextrina límite.

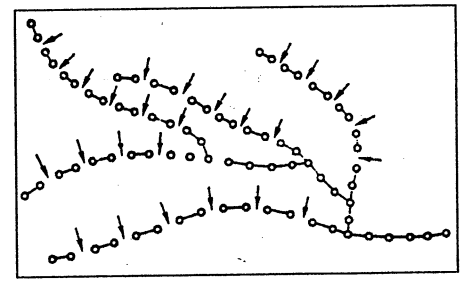


FIGURA 3.5. Acción de las beta-amilasas sobre las cadenas ramificadas de la molécula de amilopectina.

Las beta-amilasas pueden hidrolizar completamente la amilosa, el componente lineal del almidón, por no poseer ramificaciones. Estas enzimas se encuentran localizadas, fundamentalmente, en el endospermo del grano de trigo. La actividad beta-amilolítica aumenta durante la maduración del grano y se mantiene a niveles relativamente altos en el trigo maduro.

Las alfa-amilasas hidrolizan, de forma desordenada, las cadenas largas, atacando enlaces internos alfa-1,4 glucosídicos (Figura 3.6) y originando fragmentos cortos denominados dextrinas. Posteriormente, las dextrinas son hidrolizadas a moléculas de maltosa y maltotriosa. A

diferencia de las beta-amilasas, las alfa-amilasas hidrolizan enlaces 1-4 a ambos lados de enlaces alfa-1,6 (que originan las ramificaciones), dando lugar a oligosacáridos con enlaces 1-6. Sin embargo no hidrolizan los propios enlaces 1-6, para lo cual es necesario la acción de otras enzimas.

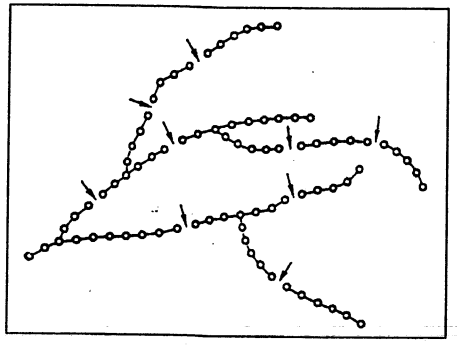


FIGURA 3.6. Acción inicial de las alfa-amilasas sobre las cadenas ramificadas de la molécula de almidón.

La actividad alfa-amilásica es muy intensa durante la maduración del grano, encontrándose localizada, en este periodo, en las capas externas. Más tarde la actividad disminuye muy rápidamente, y en el grano maduro es baja.

En el proceso de panificación, la acción amilásica se inicia en el momento en que se mezclan los ingredientes que constituyen la masa panaria, y cesa cuando las enzimas se desnaturalizan por el calor, durante la cocción del pan; las alfa-amilasas son más estables que las beta-amilasas, a las temperaturas de cocción.

La actividad amilásica es importante en el proceso, por cuanto proporciona maltosa para la fermentación por la levadura. La velocidad a que se forma el azúcar en la masa depende de la concentración de las amilasas y de la proporción de almidón que es susceptible a su acción (almidón utilizable), que suele ser alrededor del 10% del almidón total, y que depende, entre otros factores, del sistema de molienda.

La harina de trigo contiene, normalmente, abundante beta-amilasa y poca alfa-amilasa. Esta aumenta, en forma considerable, al germinar el grano, y por ello, la harina obtenida de un trigo que contenga muchos granos germinados tiene una alta actividad de alfa-amilasa. Esto da lugar a que, durante la cocción, se transforme en dextrina una cantidad elevada de almidón, debilitando la miga y haciéndola pastosa.

Por el contrario, una harina con muy poca actividad de alfa-amilasa da una corteza pálida y poco quebradiza, y en las últimas fases de la fermentación pueden faltar azúcares y, por tanto, CO_2, debido a que no se producen cadenas cortas que la beta-amilasa pueda escindir en maltosa. Así pues, una cierta actividad alfa-amilásica en la harina es esencial, pero una actividad excesiva es perjudicial porque produce pegajosidad en la miga.

La cantidad de alfa-amilasa en una harina que tenga una actividad dextrinogénica insuficiente puede aumentarse por adición de malta o de amilasas industriales.

En la harina hay una notable proporción de glicoproteínas que juegan un papel importante en la hidratación del gluten, durante el amasado.

c) Papel de los lípidos

Una parte de los lípidos de la harina de trigo (25% aproximadamente) están ligados al almidón y el resto son lípidos libres y algunas lipoproteínas. Los lípidos libres se pueden extraer fraccionadamente con disolventes de polaridad creciente.

Los lípidos libres están constituidos, fundamentalmente, por triglicéridos (alrededor del 55% de los totales), abundando también los glicolípidos (galactosilglicéridos) y los fosfolípidos (Figura 3.7). Entre los fosfolípidos, los más abundantes son las lecitinas.

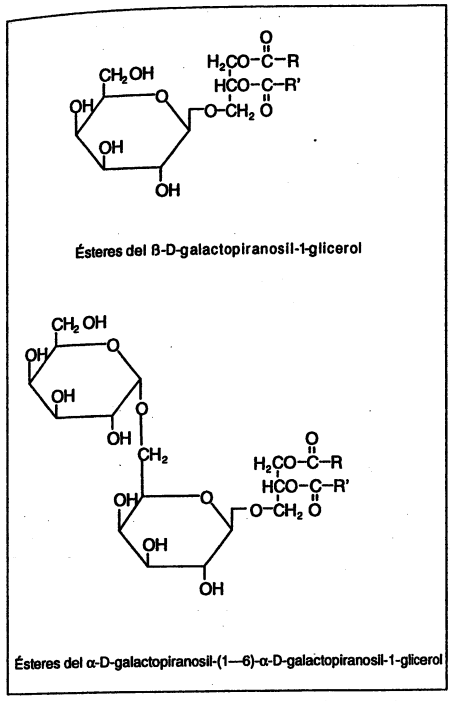


FIGURA 3.7. Glicolípidos de la harina de trigo (R y R' = cadenas de ácidos grasos).

Los lípidos enlazados son principalmente lisofosfolípidos (Figura 3.8), enlazados en el interior del gránulo de almidón, con las cadenas helicoidales de amilosa, a las que se incorporan durante su biosíntesis.

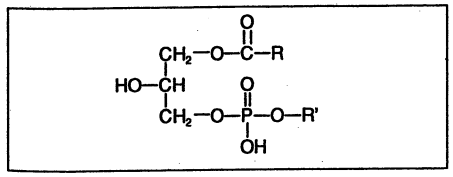


FIGURA 3.8. Lisofosfolípidos de la harina de trigo (R = resto acilo de ácido graso; R' = resto de colina o etanolamina).

En la panificación, los lípidos que cumplen el papel más importante son los polares (fosfolípidos y glicolípidos). Para la mejor calidad panadera de la masa y volumen del pan, es necesaria una proporción adecuada de lípidos polares. Estos actuan como agentes humectantes, facilitando la hidratación de la harina y la ordenación y el deslizamiento de las moléculas de proteína durante el amasado. Los lípidos polares y las moléculas de proteínas forman asociaciones, a modo de una doble capa molecular (Figura 3.9); los grupos polares de los lípidos se asocian con restos polares de los aminoácidos de la proteína y los grupos apolares se dirigen hacia el interior de la doble capa.

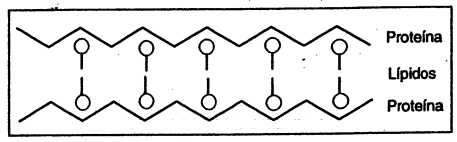


FIGURA 3.9. Asociación lípido-proteína en el gluten de la harina de trigo.

La adición de glicolípidos aumenta la calidad de la masa panaria, lo que se atribuye a que liga el almidón y las glutelinas, uniéndose al almidón por la parte polar y a las glutelinas por asociación hidrofóbica. La adición de pequeñas cantidades de monoglicéridos produce el mismo efecto.

El enranciamiento oxidativo de la fracción grasa contribuye decisivamente al deterioro organoléptico de las harinas almacenadas.

d) Papel de los hidratos de carbono

El papel del almidón es múltiple: diluye el gluten, dando una consistencia adecuada a la masa; es la fuente de maltosa y glucosa para la fermentación; se gelatiniza y retiene agua contribuyendo a mantener la textura del pan y es la causa principal de su valor calórico.

La presencia en la harina de trigo de hemicelulosas solubles en agua, origina un aumento

de la absorción de ésta y una disminución del tiempo de amasado, mejorando el volumen del pan y su textura. También las fracciones glicoproteicas son responsables de estos efectos.

Los azúcares cumplen un papel importante en el proceso de panificación: contribuyen al sabor del pan, constituyen un sustrato importante para la fermentación, son en parte responsables del color de la corteza e influyen sobre la textura y aspecto del producto final horneado.

3.4.6. Medidas de la calidad panadera de la harina de trigo

La calidad panadera de la harina y su comportamiento en el proceso de panificación dependen de un gran número de factores, entre los que cabe citar: su capacidad de hidratación, la extensibilidad y elasticidad de la masa, la capacidad de producir gas por acción de la levadura y de retención del mismo, y el comportamiento de la masa en el proceso de cocción.

Actualmente se dispone de un gran número de aparatos que permiten evaluar, a nivel de laboratorio, con cantidades pequeñas de harina, los factores citados y, por tanto, predecir el comportamiento de una partida en el proceso industrial.

La capacidad de absorción de agua se evalua con el "farinógrafo". En él se mide la resistencia que va ofreciendo la masa en un pequeño amasador cuyas palas, movidas por un motor, están conectadas a un dinamómetro que registra la fuerza necesaria para el amasado, en función del tiempo.

Sobre una cantidad de harina pesada, una bureta automática va añadiendo agua hasta que se alcanza un grado de consistencia predeterminado y, en este punto, se lee el volumen de agua añadido. Luego se continua el amasado durante 10 ó 15 minutos más, registrando la resistencia de la masa.

En la Figura 3.10 vemos un esquema del tipo de gráficas que se obtienen y de la información que dan. Las unidades de fuerza van en ordenadas y son empíricas y específicas para el aparato; en abscisas se da el tiempo de amasado.

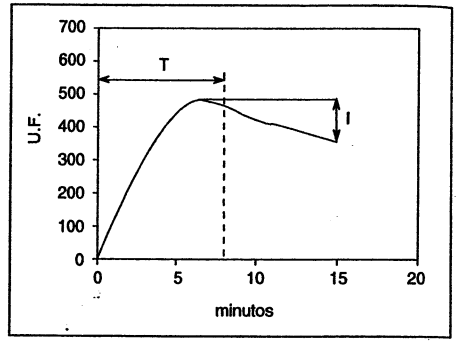


FIGURA 3.10. Esquema de un farinograma. UF: Unidades de farinografo (fuerza). Unidades para el máximo de adición de agua = 450 UF. T: Tiempo de formación de la masa consistente. I: Pérdida de consistencia de la masa (inestabilidad del gluten).

Las características para el amasado están relacionadas con la proporción de gluten y de glutelinas. El gluten se determina por el peso del residuo de lavado de la masa con solución salina que elimina el almidón y componentes solubles; las glutelinas pueden determinarse, tras extracción con tampón fosfato y electroforesis de las proteínas, con una densitometría de la banda correspondiente.

Para calificar la capacidad de la masa para la fermentación, se mide la actividad amilásica de la harina. Se determinan separadamente las actividades de beta y de alfa-amilasa. Para ésta última se utiliza como substrato una dextrina límite (apartado 3.4.5, página 85) que no es atacada por la beta-amilasa sola.

Otro método consiste en medir el aumento de azúcares reductores, en una masa preparada sin levadura, después de una hora mantenida a 30 °C.

La "fuerza" de la harina, que depende de la proporción de glutelinas y de su proporción de puentes disulfuro, se determina con dispositivos mecánicos.

Uno de los aparatos más utilizados, por su simplicidad y por proporcionar una información muy útil sobre la fuerza de una harina, es el alveógrafo. Consta, fundamentalmente, de una platina, con una perforación central, sobre la que se ajusta una lámina de masa, preparada en condiciones definidas estrictamente. Por el orificio de la platina se insufla aire a presión, el cual hincha la lámina de masa y forma una burbuja que, finalmente, se rompe. La presión en el interior de la burbuja, que depende de las características plásticas de la masa, se registra de forma automática sobre un tambor que gira a velocidad constante, obteniéndose gráficas como la representada en la Figura 3.11, que se denominan alveogramas.

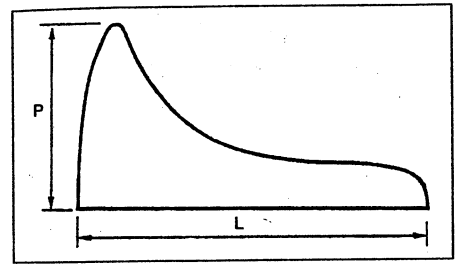


FIGURA 3.11. Curva característica (alveograma) obtenida en el alveógrafo. P: Presión, L: Longitud.

En el alveograma, la extensibilidad, o capacidad de la burbuja de masa para ser estirada antes de romperse, se estima por la longitud (L) de la base de la curva. En ordenadas se mide la presión que existe, en cada instante, en el interior de la burbuja, la cual depende de la resistencia –tenacidad– que opone la masa a su extensión, que tiene un valor máximo (P). La fuerza de la harina (W) es proporcional al área encerrada por la curva, y expresa el trabajo puesto en juego en el proceso; W es una expresión global de las características plásticas de la masa.

Si bien el valor W es importante, hay que tener en cuenta también el índice P/L, que expresa el equilibrio existente entre la resistencia y la extensibilidad de la masa que, en las harinas destinadas a la fabricación de pan, debe aproximarse a 0,5. En la Figura 3.12 se representan tres alveogramas con idéntico W, pero con P/L de 1,5, 0,5 y 0,3. La primera harina resulta demasiado tenaz y poco extensible; la tercera, poco tenaz y excesivamente extensible. Sólo con la harina de P/L = 0,5, bien equilibrada, podría obtenerse, en condiciones normales de proceso, un pan de buena calidad y volumen adecuado.

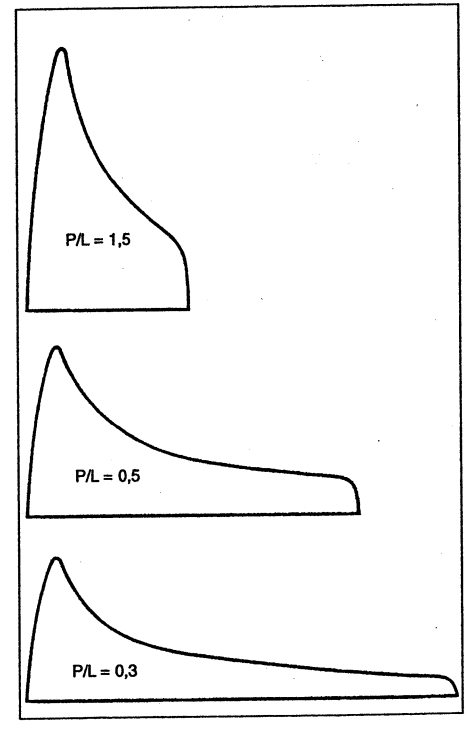


FIGURA 3.12. Alveogramas de tres harinas, con el mismo W (160 ergios), pero con distinto grado de equilibrio.

Otro instrumento semejante es el extensiómetro; con él se mide la fuerza necesaria para estirar un rodillo de masa preparada que se sujeta mediante unas pinzas o ganchos en sus extremos. La resistencia, en función del alargamiento, se registra como en el alveómetro. Las unidades de fuerza son empíricas y propias del instrumento. En la Figura 3.13 se observan tres tipos de extensiogramas de harinas de distinta fuerza.

Las características de gelatinización del almidón también influyen en la calidad del pan. Su medida con el amilógrafo se verá en el apartado 3.7.2, página 114.

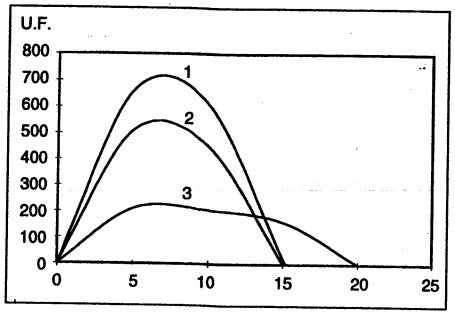


FIGURA 3.13. Ejemplos de extensiogramas. UF Unidades de fuerza convencionales. 1) Harina de mucha "fuerza". 2) Harina de "fuerza" media. 3) Harina de "fuerza" floja.

3.4.7. Aditivos usados para mejorar y normalizar las características de panificación de la harina de trigo

En las empresas artesanas, el panadero amolda el proceso a las características de la harina pero, en las grandes industrias de fabricación con proceso continuo, hay que amoldar las harinas al proceso; esto se hace mediante aditivos que modifican sus características adecuadamente.

La fuerza de la harina se modifica añadiendo oxidantes o reductores (ver apartado 3.4.5, página 85) que aumentan o disminuyen, respectivamente, los enlaces S–S.

Los oxidantes más utilizados para aumentar la fuerza de la harina son el ácido ascórbico (transformado en dehidroascórbico), el persulfato amónico y el bromato potásico.

El ácido ascórbico, durante el amasado, en contacto con el aire, se oxida a dehidroascórbico que, a su vez, oxida enlaces –SH–; en el proceso intervienen oxidasas de la harina (Figura 3.14).

El persulfato amónico, actuando del mismo modo, se convierte en sulfato amónico, inocuo, aunque la persal irrita la piel y la blanquea como el agua oxigenada. El bromato potásico se convierte en bromuro.

Tanto el persulfato como el bromato se pueden detectar, en la masa panaria antes de cocer,

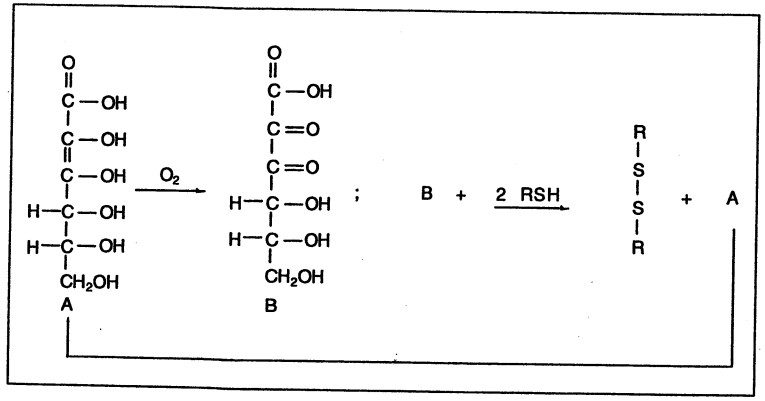


FIGURA 3.14. Efecto del ácido ascórbico (A) sobre los grupos SH.

porque con IK forman iodo que da color azul con el almidón propio de la harina; los dos están prohibidos en algunas legislaciones y autorizados en otras.

Otro oxidante propuesto para el mismo fin, es la azodicarbonamida que oxida a los grupos S-H convirtiéndose en un dímero de la urea (Figura 3.15).

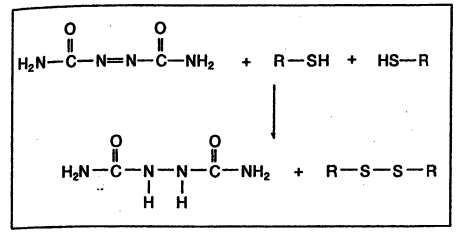


FIGURA 3.15. Acción de la azodicarbonamida.

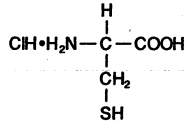
Los enlaces cruzados, pueden formarse por reacción de aldehídos y quinonas con los grupos amino de la proteína (formación de grupos imino). El envejecimiento de las harinas mejora la calidad panadera de las mismas, lo que se ha atribuido, al menos en parte, a la formación de este tipo de puentes intermoleculares a partir de compuestos carbonílicos originados en la oxidación de los lípidos (Figura 3.16).

La incorporación de lipoxidasas, que producen compuestos dicarbonílicos por oxidación de las grasas (apartado 5.8.1, página 193) produce el mismo efecto; las lipoxidasas se pueden incorporar a la masa añadiendo una pequeña proporción de harina de soja.

Todos estos oxidantes añadidos a la masa blanquean el pan porque degradan los carotenoides.

Para "aflojar" harinas se pueden disminuir los enlaces –S–S–, mediante reductores, o hidrolizar parcialmente las glutelinas; de las dos formas se aumenta el volumen del pan cuando las harinas son demasiado fuertes.

Los reductores más utilizados son el clorhidrato de cisteína:



y el bisulfito sódico; este último no está admitido en algunas legislaciones.

Para hidrolizar parcialmente las glutelinas, reduciendo la longitud de las cadenas, se utili-

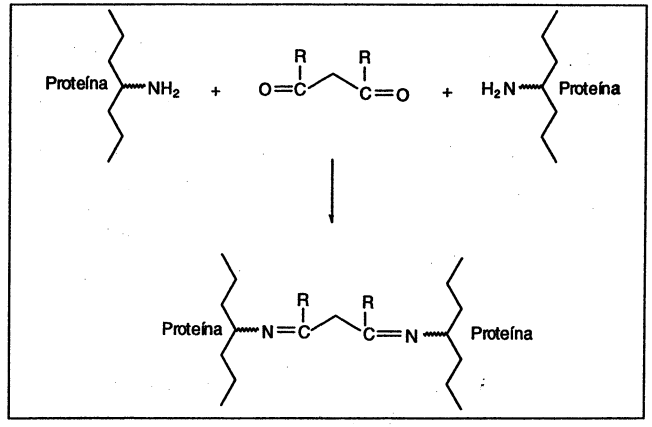


FIGURA 3.16. Formación de enlaces cruzados y estructuras reticulares entre cadenas proteicas por compuestos dicarbonílicos.

zan proteasas comerciales producidas por bacterias.

Para normalizar las condiciones de fermentación se añaden amilasas. La beta-amilasa no suele faltar en las harinas de trigo, pero la alfa-amilasa, que abunda durante la embriogénesis, baja mucho en el grano maduro y aumenta mucho durante la germinación. Por eso, en la harina escasea, salvo que el trigo haya germinado en parte (apartado 3.4.5, página 85).

La falta de alfa-amilasa da lugar a panes con corteza blanda y a masas con substrato insuficiente para la levadura. Para la fermentación normal debe alcanzarse la hidrólisis del 5-6% del almidón total de la masa.

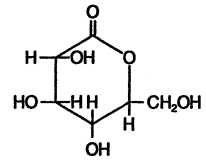
Para mantener una actividad alfa-amilásica suficiente se añade a la masa alfa-amilasa comercial, obtenida de Aspergillus oryzae; las dextrinas producidas contribuyen a la textura y color de la corteza. También se puede añadir harina de malta (cebada germinada, véase apartado 3.8.1, página 125). La malta aporta también proteasas, las cuales, en algunos casos, pueden rebajar excesivamente la fuerza de la harina. Hay en el mercado una alfa-amilasa más termoestable, obtenida del Bacillus subtilis, que produce más cantidad de dextrina.

Para muchos productos de panadería, como ensaimadas, "croissants", pan tostado, etc., se añaden grasas vegetales o animales (apartado 5.11.3, página 218) que dan la textura característica.

También se usan emulgentes (monoglicéridos y ésteres de azúcares con ácidos grasos) que se unen al almidón, dan texturas crujientes y retrasan el envejecimiento (apartado 3.4.8).

En algunos productos no se usa, para esponjar la masa, levadura microbiana, sino gasificantes químicos ("leavenings"), consistentes en una mezcla seca de bicarbonato sódico y un ácido cristalizado (cítrico, tartárico, málico, etc.) o una sal ácida (fosfato bisódico). Con el agua de la masa, se produce el desprendimiento de CO_2 que la esponja.

Para obtener un desprendimiento de gas más paulatino y prolongado se usa, en vez de ácido, la delta-lactona del ácido glucónico.



Ésta se va hidrolizando poco a poco durante el amasado y la cocción, dando ácido glucónico que reacciona con el bicarbonato.

3.4.8. Endurecimiento del pan

El "pan tierno" tiene un aroma típico y grato, corteza crujiente y miga elástica de textura blanda. Cuando envejece pierde estas características de calidad y se convierte en "pan duro".

Los aromas del pan cocido proceden de la fermentación, y de la degradación de azúcares y aminoácidos: los componentes volátiles más importantes son: etanol, etanal, isobutanal, isopentanol y otros procedentes de la fermentación; hidroximetilfurfural, furfural, diacetilo, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, 2-acetilpirrolina, 2-acetilpiridina, 2-acetilpirazina, etc. (Figura 3.17), procedentes de reacciones de degradación de azúcares y aminoácidos (deshidratación de hexosas y pentosas, y reacciones de Maillard principalmente) (apartado 8.4.2, página 337).

Los aromas del pan tierno se pierden rapidamente. El procedimiento del pan "parcocido" (parcamente cocido y refrigerado) que se hornea 10 minutos para su consumo, permite disponer de pan aromático en el momento deseado.

El poder crujiente de la corteza, se pierde por absorción de humedad, lo que es muy rápido en los días lluviosos; la corteza se hace deformable y elástica y adquiere una textura poco grata.

La miga se endurece porque, en el almidón semigelatinizado, las moléculas de amilosa y amilopectina se ordenan en una estructura semicristalina de consistencia rígida (retrogradación del almidón) (apartado 3.7.1, página 114).

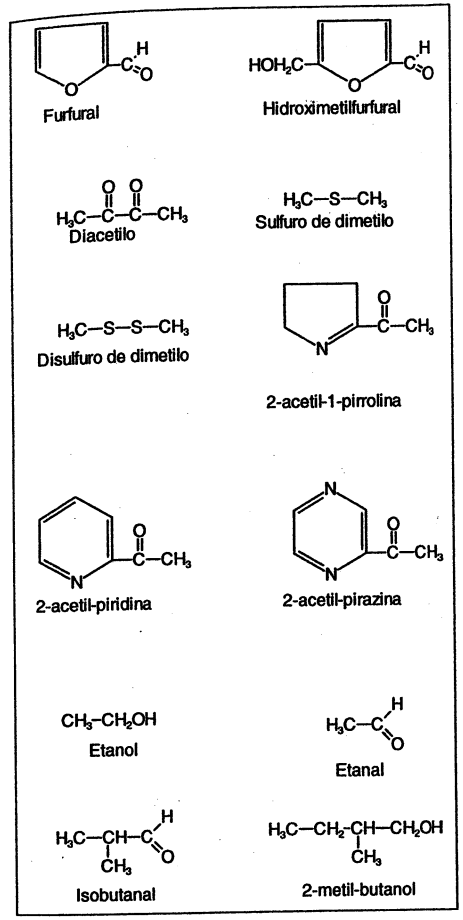


FIGURA 3.17. Componentes del aroma del pan tierno.

Con este cambio, el almidón suelta agua que se evapora facilmente y la miga se endurece. La retrogradación es reversible si se rehidrata la miga y se calienta.

3.4.9. Otros productos de la harina de trigo

Las pastas se hacen con sémolas de trigo duro (Triticum durum), rico en carotenoides que contribuyen al color amarillo aunque, generalmente, se añaden huevos a la masa.

El proceso es un amasado-cocción con agua, a vacío, para formar una pasta que se extrusiona a presión, a través de orificios, para dar la forma deseada y se corta (cocción-extrusión); luego se seca el producto en secaderos de aire a temperatura moderada.

Para evitar la oxidación de los carotenoides se puede añadir ácido ascórbico, que aquí actúa como barrera anti-oxígeno. La adición de monoglicéridos mejora la textura.

Las ensaimadas, "croissants" y otros productos hojaldrados se fabrican añadiendo grasas sólidas ("shortenings") (apartado 5.11.3, página 218) a la masa.

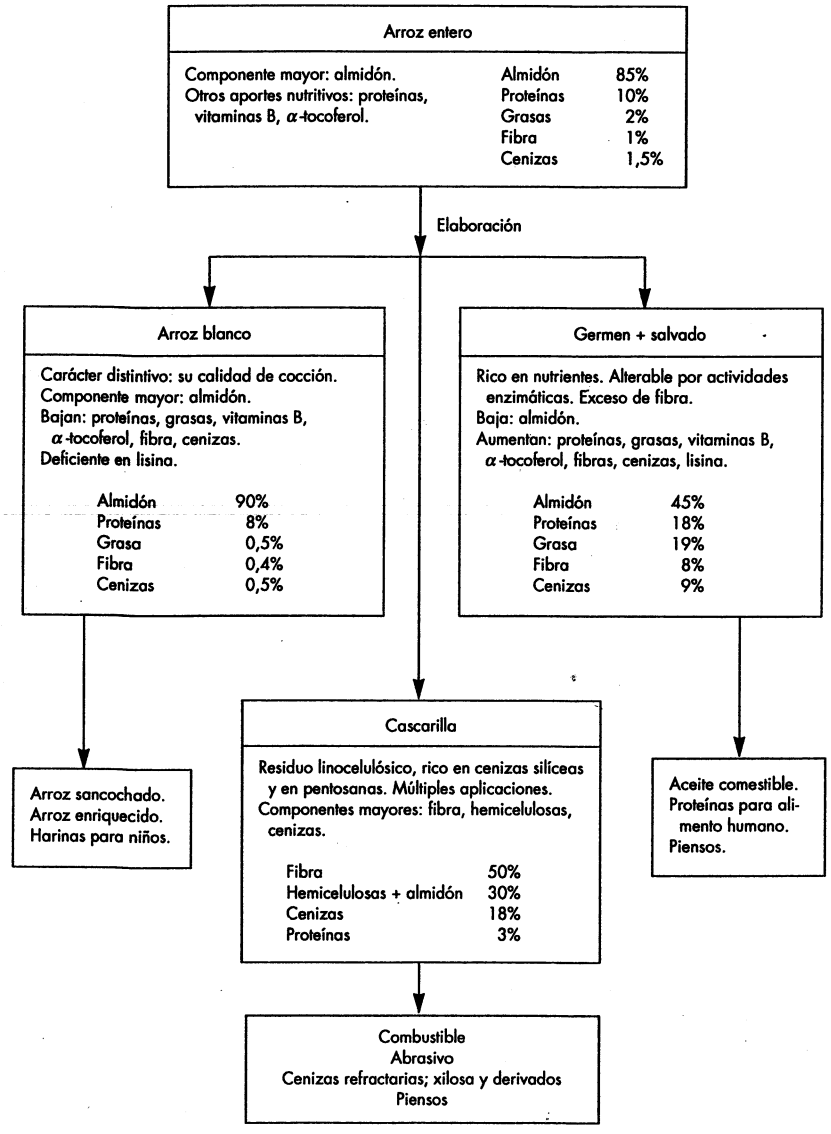
La incorporación se hace por múltiples operaciones sucesivas de amasado y laminado, produciéndose una integración de la grasa con el almidón y las proteínas que luego, al cocer, da la estructura típica laminar de la ensaimada. Esta operación es laboriosa y hoy se realiza en instalaciones centralizadas, bien mecanizadas, que preparan la masa y, en forma congelada o refrigerada, la distribuyen a los hornos de cocción y venta.

La preocupación por las enfermedades coronarias hace que, para estos productos, las grasas animales vayan siendo sustituidas por grasas vegetales hidrogenadas (margarinas) aunque se discute la inocuidad aterogénica de éstas (apartado 1.8, página 24), y por sustitutivos dextrínicos (apartado 3.7.4, página 123), y otros (apartado 5.11.3, página 220).

3.5. El arroz y los productos de su molienda

El arroz, a diferencia del trigo, se consume principalmente como grano. El grano blanco del comercio es el resultado de un proceso de elaboración en el que se desprenden, por fricción, la cascarilla, las cubiertas externas de la cariópside y el germen. Este proceso de molienda consta generalmente de las etapas siguientes:

ESQUEMA 3.2. Derivados del arroz.*



* Valores medios aproximados, indicativos.

a) Limpia. Separación de las impurezas (piedras, polvo, semillas extrañas, paja, etc.) que acompañan al grano íntegro, tal como se cosecha (arroz cáscara). Se efectúa mediante aspiradores de polvo, tamices, separadores de piedras y separadores magnéticos.

b) Descascarillado. Separación de la cáscara. Se separa por fricción entre discos de esmeril y de carburo de silicio, uno estacionario y otro rotativo, o entre rodillos de caucho que giran a distinta velocidad. El arroz descascarillado resultante, se denomina también arroz cargo, moreno o integral.

c) Blanqueo o molienda propiamente dicha. Separación de las cubiertas exteriores de la cariópside, y del germen. Se realiza mediante cilindros o conos raspadores, con superficie esmeril –carburo de silicio–, que giran con una separación adecuada y blanquean el grano por abrasión. Un tercer tipo de blanqueadora (denominada específicamente pulidora) pule el arroz por fricción de unos granos con otros. Como resultado de esta etapa se obtiene el arroz blanco elaborado, apto para el consumo, junto con un cierto número de granos partidos ("medianos o quebrados"). El polvo separado mediante tamices constituye el subproducto denominado salvado, que incluye las capas de pericarpio, tegmen o testa, aleurona y algo de endospermo triturado; el germen se separa con esta fracción.

En algunos molinos el germen se separa del salvado, dando un producto granuloso rico en grasas y proteínas.

El balance de materiales del proceso de la molienda se da en el Cuadro 3.17. Teniendo en cuenta que la cosecha mundial de arroz se cifra en cerca de 400 millones de toneladas, la cantidad de subproductos que genera esta industria es enorme, alrededor de 150 millones de toneladas.

CUADRO 3.17. Balance de materiales en el proceso de molienda del arroz.

Producto	Porcentaje en peso
Arroz cáscara	100
Arroz blanco	60-70
Cascarilla	16-21
Salvado	5-12
Germen	1,5-2,5
Medianos	5-15

La proporción resultante de medianos influye mucho en la economía de los molinos, porque su precio es muy inferior al del arroz blanco entero; el perfeccionamiento de la mecánica de las instalaciones y el buen ajuste de las operaciones disminuye las roturas.

3.5.1. Composición química y valor nutritivo de los productos de la molienda del arroz

Como ocurre en el caso del trigo y de otros cereales, los constituyentes químicos del grano de arroz se distribuyen de forma heterogénea entre los tejidos del mismo. La celulosa se concentra en las capas de pericarpio; el germen, el tegmen y la aleurona son ricos en grasa, y las proteínas abundan en el germen (principalmente en el escutelo), en las células de la aleurona y en las capas celulares más externas del endospermo. Mediante estudios de microdisección se demostró asimismo la heterogeneidad de la distribución de vitaminas.

En consecuencia, la composición química de los productos de la molienda es muy variada, como se pone de manifiesto en el Cuadro 3.18. La composición de los distintos productos depende no sólo de la variedad y partida de arroz, condiciones de cultivo, etc., sino también del tipo de molienda y del grado de elaboración del arroz (cantidad de salvado separada sobre el total del grano).

El arroz blanco es un alimento hidrocarbonado cuyo componente principal es el almidón y con una proporción de proteínas importante.

CUADRO 3.18. Composición química del arroz y los subproductos de su molienda.

Producto	Componente (% sustancia seca)				
	Proteínas[1]	Grasa	Fibra	Cenizas	Hidratos de carbono[2]
Arroz blanco	8,1-8,4	0,3-0,6	0,3-0,5	0,5-0,6	90,1-90,6
Cascarilla	2,2-4,8	0,4-0,8	47,3-53,4	15,3-20,3	26,0-34,2
Salvado	12,9-16,8	14,5-17,0	9,4-10,3	8,6-9,9	47,4-52,9
Germen	19,2-26,4	19,9-23,8	3,0-4,8	7,1-10,1	39,8-49,2
Medianos	7,2-9,7	0,4-2,8	1,2-4,7	0,5-3,5	78,2-90,2

[1] Obtenido multiplicando el contenido de N por el factor 5,95.
[2] Excluida la fibra.

La cascarilla es un residuo lignocelulósico, con una proporción muy alta de fibra y de cenizas ricas en sílice; su contenido en hemicelulosas, principalmente pentosanas, también es importante.

El salvado y el germen son ricos en proteínas y grasas de gran valor nutritivo, pero su digestibilidad es pequeña por su excesivo contenido en fibra y cenizas. Su proporción de almidón es grande. Estos subproductos contienen una cantidad importante de vitaminas y minerales; su valor nutritivo es, pues, notable en comparación con el del arroz blanco (Figura 3.18).

CUADRO 3.19. Cantidad de nutrientes del grano de arroz descascarillado retenidos en el arroz blanco del comercio[1].

Nutriente	Porcentaje del total, en el arroz blanco
Proteínas	70
Tiamina	20
Riboflavina	55
Niacina	35
Potasio	50
Fósforo	45
Magnesio	35
Hierro	25

[1] Valores aproximados.

La eliminación de las proteínas y micronutrientes que se produce en el proceso de molienda es notable (Cuadro 3.19), quedando gran porcentaje de estos constituyentes en el salvado, que no se utiliza actualmente en alimentación. El conocimiento práctico de este hecho es muy antiguo; a principios de siglo se estudiaron las causas de la gran incidencia del "beriberi" entre algunos pueblos asiáticos, cuya dieta está basada en el arroz blanco. El consumo de arroz sin blanquear (arroz moreno), o de extractos de salvado, prevenía el "beriberi", lo que llevó a aislar e identificar, a partir del salvado, la tiamina cuya carencia era la causa de la enfermedad.

Si bien el arroz blanco es, principalmente, una fuente de calorías, su aporte a la dieta proteica es importante, y más si se considera que este cereal es el alimento básico de casi la mitad de la humanidad.

Las proteínas del arroz elaborado poseen la característica singular, entre las de los cereales, de que son ricas en glutelinas, que representan el 80% de las totales, y pobres en prolaminas (5%). Como estas últimas son las que contienen menor proporción de lisina, ello se traduce en el mayor valor biológico de las proteínas del arroz en comparación con los restantes cereales (Cuadro 3.20). Las proteínas del salvado y del germen son de mayor valor biológico que las del grano elaborado correspondiente, debido al mayor contenido en lisina de las mismas.

El primer aminoácido limitante de las proteínas del arroz es la lisina, seguida de la treonina. En experiencias con ratas, la adición de 0,1% de L-lisina a una dieta a base de arroz blanco produce una mejora del PER desde niveles del 1,7-2,0 a 2,4-2,7. La adición de DL-treonina origina una mejora adicional del valor biológico de la proteína.

El aporte de vitaminas y minerales del arroz blanco a la dieta es bajo, como se deduce de su composición (Figura 3.18), y en especial respecto a las vitaminas A, C y D, calcio o hierro.

La heterogeneidad en la distribución de constituyentes químicos en el grano de arroz no se limita a los tejidos diferenciados anató-

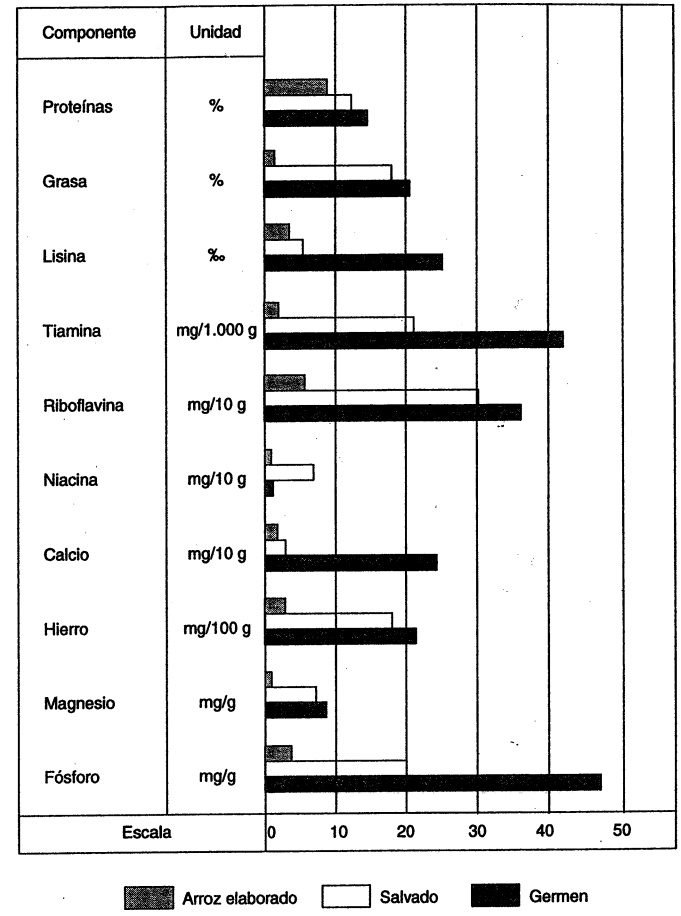


FIGURA 3.18. Contenido en nutrientes del arroz elaborado, salvado y germen.

CUADRO 3.20. Valor nutritivo de las proteínas del arroz y de otros cereales.

Producto	PER
Arroz blanco	1,38-2,56
Salvado de arroz	1,61-1,92
Germen de arroz	2,59
Trigo	1,2
Maíz	1,0

micamente, sino que también se presenta en el propio endospermo. Si se separa por abrasión, mediante un molino especialmente diseñado, capas casi concéntricas de cariópside, como si se tratara de desgajar las capas de una cebolla, y se analizan las fracciones separadas, se obtiene un auténtico y minucioso "mapa químico" del grano de arroz. La distribución de los componentes es heterogénea, y la mayoría están en una concentración decreciente desde las capas externas hacia el centro (Figura 3.19). El almidón, en cambio, sigue la pauta inversa.

La composición de la capa externa influye en las características de cocción del arroz elaborado. En Occidente se aprecian las variedades que dan granos sueltos hinchados, no pegajosos en su superficie y sin núcleos duros en el centro; en muchos países orientales se prefieren los granos adherentes. El criterio de calidad "occidental" está ligado a una mayor proporción de proteínas en las capas más externas del grano elaborado y a una mayor proporción de amilosa en el almidón de sus células.

Los datos sobre proteínas son especialmente interesantes. Hay una capa, inmediata a la de la aleurona, en que las proteínas alcanzan una concentración del orden del 20%. Por abrasión controlada puede obtenerse una harina de

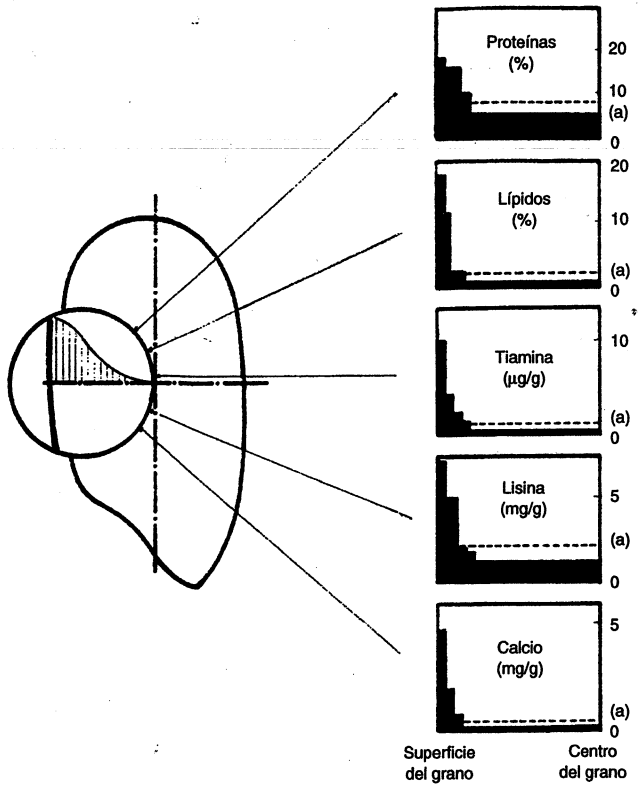


FIGURA 3.19. Distribución de constituyentes químicos en el grano de arroz. (a) Contenido en el arroz original.

esta capa externa de propiedades nutritivas excepcionales, ya que en ellas se concentran también vitaminas y elementos minerales (Figura 3.20). La harina de capa externa contiene cerca de tres veces más proteínas que el arroz elaborado del que se obtiene. La extracción de harina de la capa externa, en la proporción de sólo un 5%, en peso, del arroz blanco elaborado, representa 2,5 millones de toneladas anuales de proteínas, suficientes para compensar el actual déficit proteico de la población infantil. Las necesidades proteicas de un niño de tres años se satisfarían con 85 g por día de harina, bastando una suplementación de 300 mg de lisina para cubrir las necesidades en aminoácidos. Con un arroz elaborado ordinario, e incluso enriquecido, serían necesarios 260 g para cubrir dichas necesidades.

Por lo demás, la extracción de harina de la capa externa proporciona un arroz elaborado de aspecto y propiedades excelentes, más blanco que el original y de más prolongada conservación. Su valor nutritivo es practicamente igual que el del arroz elaborado normal, porque su porcentaje de proteínas desciende muy poco.

3.5.2. Enriquecimiento del arroz. El sancochado

Se ha visto que el arroz elaborado ha perdido la riqueza vitamínica y mineral existente en su germen y salvado y que, además, sus proteínas son deficientes en lisina. Dada la importancia de este cereal en la alimentación mundial, esta deficencia es un problema grave por lo que el enriquecimiento del arroz blanco tiene gran interés.

El enriquecimiento del grano se puede llevar a efecto mediante aditivos o a través del proceso de sancochado.

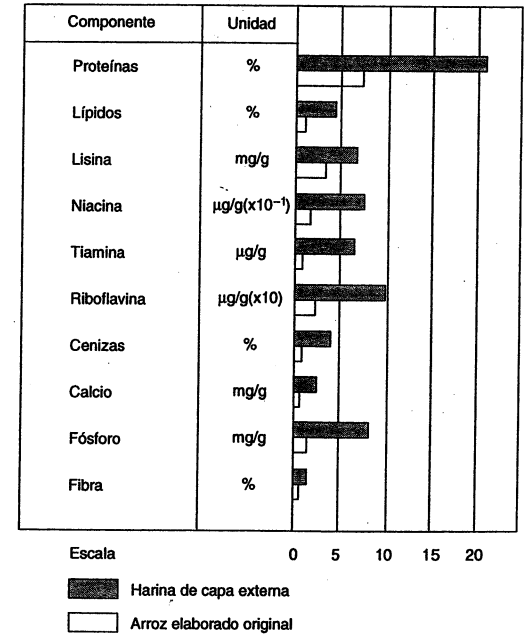


FIGURA 3.20. Composición química de la harina de capa externa y del arroz elaborado original.

a) Por aditivos. Los procesos más convencionales se basan en recubrir los granos con el nutriente, o mezcla de nutrientes, adicionado en forma de polvo o en solución, con la protección adecuada para que el agua de lavado o de cocción no los arrastre. Para ello, los granos enriquecidos deben recubrirse mediante una capa protectora resistente. En un proceso, ya antiguo, el arroz elaborado se pulveriza, en un cilindro rotatorio, con una disolución conteniendo tiamina, riboflavina, ácido nicotínico y un complejo mineral; los granos se secan con aire caliente, se recubren con una cubierta protectora (a base de zeína, la proteína del maíz) y, posteriormente, con una mezcla de talco o pirofosfato de hierro, que evita que los granos se peguen unos con otros. Un proceso similar puede utilizarse para adicionar aminoácidos o proteínas.

Otro sistema utilizado para enriquecer el arroz con tiamina, se basa en impregnar los granos en una solución del nutriente, en medio ácido.

En la industria arrocera se superenriquece una porción del arroz, con una proporción de nutrientes muy superior a la media deseada. Estos granos se mezclan luego, en cilindros rotatorios, con una cantidad mayor de arroz normal, en la proporción adecuada para alcanzar las concentraciones buscadas. Esta práctica bordea la dificultad técnica de mezclar una pequeña cantidad de nutrientes con una gran cantidad de grano.

Otro método consiste en preparar granos artificiales hechos con una pasta de harina superenriquecida con los nutrientes deseados; estos granos se mezclan, en la proporción deseada, con el arroz normal.

Existe en el mercado, un producto de este tipo formulado con harina de soja (que es rica en lisina), suplementada con vitaminas y minerales.

b) Proceso de sancochado. El arroz sancochado es un arroz vitaminizado, obtenido al someter el grano en cáscara a un tratamiento hidrotérmico. Su fabricación y consumo se practica, desde tiempos ancestrales, en áreas de Asia y África.

Los procedimientos más simples, de caracter artesanal, se basan en una maceración del grano cáscara con agua, con secado posterior al sol. Actualmente se dispone de procesos modernos y sofisticados, que constan, en lo básico, de las etapas siguientes:

1) Maceración o empapado del arroz cáscara con agua caliente; en esta etapa el grano debe absorber la cantidad de agua necesaria para gelatinizar el almidón en la etapa siguiente.
2) Cocción: se realiza, generalmente, con vapor a presión atmosférica o a sobrepresión; la utilización de presiones elevadas, mediante autoclaves adecuados, permite reducir sustancialmente el tiempo de proceso y mejorar la calidad del arroz obtenido; en esta etapa el almidón del arroz gelatiniza total o parcialmente.
3) Secado: se suele efectuar mediante secaderos convencionales, por aire caliente.
4) Molienda: el arroz tratado obtenido, una vez seco, se somete al proceso de molienda habitual.

Durante el proceso de sancochado, principalmente en la maceración y cocción, se producen notables modificaciones en el arroz. El grano se hace más córneo y menos frágil, produciendo menor cantidad de medianos en la molienda y hay una transferencia de nutrientes desde la zona exterior al núcleo del grano. El arroz elaborado sancochado tiene un color marfil más o menos intenso según el proceso; una vez cocinado, posee sabor y olor característicos, textura más fuerte y mayor integridad que el blanco sin tratar.

Una ventaja adicional del sancochado es que el grano cáscara se conserva mejor, a causa de la esterilización producida por el tratamiento térmico. En particular, por su mayor dureza, es más difícilmente atacable por los insectos.

El arroz elaborado sancochado es más rico en minerales y vitaminas, por lo cual su valor nutritivo es sustancialmente mayor. Los cambios en los procentajes de proteína son menos importantes (Cuadro 3.21).

CUADRO 3.21. Composición química del arroz elaborado crudo y sancochado.

Constituyente	Arroz blanco	Arroz sancochado elaborado
Proteínas1 y 2	6,70	7,00
Grasa1	0,37	0,60
Cenizas1	0,36	0,45
Fibra1	0,16	0,25
Hidratos de carbono1 y 3	92,00	91,00
Calcio (mg/100 g)	10,00	14,00
Fósforo (mg/100 g)	94,00	200
Hierro (mg/100 g)	0,90	1,00
Tiamina (mg/kg)	0,15	0,4
Riboflavina (mg/kg)	0,015	0,02
Niacina (mg/kg)	1,8	4,7
Vitamina E (mg/kg)	trazas	8,18

1. Por ciento sobre materia seca.
2. N x 5,95.
3. Con exclusión de la fibra.
Según Borasio y Gariboldi.

El enriquecimiento originado por el sancochado, por una parte, se atribuye a una difusión de constituyentes hidrosolubles desde las capas exteriores del grano hacia el interior del endospermo. Además, en el proceso se produce una adherencia mayor del germen y capa de aleurona al endospermo, parte de los cuales quedan retenidos en el grano elaborado, después de la molienda.

3.5.3. Aprovechamiento de los subproductos de la elaboración del arroz

De los subproductos de la molienda del arroz, los de mayor interés son el salvado (con o sin germen) y la cascarilla. El primero por su valor nutritivo y valor potencial en la alimentación humana; el segundo por su volumen de producción y posibilidades de utilización industrial.

El germen es una fuente excelente de grasas y de vitaminas, principalmente de vitamina E, y ha sido objeto de numerosos estudios. En la actualidad, en la mayoría de los países, se comercializa con el salvado.

Los medianos se destinan a la fabricación de harinas y sémolas y a la cervecería.

a) El aprovechamiento del salvado. El salvado de arroz es una fuente excelente de aceite comestible, de proteínas y de otros nutrientes. Su uso potencial en alimentación es, por tanto, considerable. Sin embargo, en muchos países se vierte como residuo a los ríos, se quema o se utiliza como pienso. Y esto sucede en áreas donde la población sufre grave deficiencia proteica en la dieta, e incluso, en muchos casos, existe un déficit de aceites vegetales comestibles.

Las causas fundamentales por las que el salvado no se consume como alimento humano son dos:

1) La alteración rápida que experimenta el componente graso.
2) El alto contenido en fibra del producto, que lo hace indigerible por el hombre.

Las grasas del salvado de arroz, una vez que éste se separa del grano, se alteran con gran rapidez. Por una parte, las lipasas hidrolizan los lípidos, aumentando el contenido en ácidos grasos libres hasta extremos en que el refino del aceite ya no resulta rentable. Por otra, las enzimas oxidativas –lipoxidasas, peroxidasas– dan lugar a la oxidación de los ácidos grasos. Los compuestos resultantes son responsables del olor y el sabor típico de la grasa enranciada y dan lugar a una disminución del valor nutritivo del producto, por reaccionar con vitaminas y proteínas.

Esta ha sido la causa principal de que la obtención de este aceite comestible no se haya extendido todavía, en algunos países en los que la industria molinera está muy dispersa.

La actividad lipásica del salvado de arroz es extraordinaria. Cuando se extrae el aceite inmediatamente después de la molienda (a boca de molino) el grado de acidez es de 2-3% (apartado 5.8.1, página 195). En cambio, si se extrae al cabo de 15-20 horas, la acidez del aceite puede llegar al 25% de ácidos libres, lo

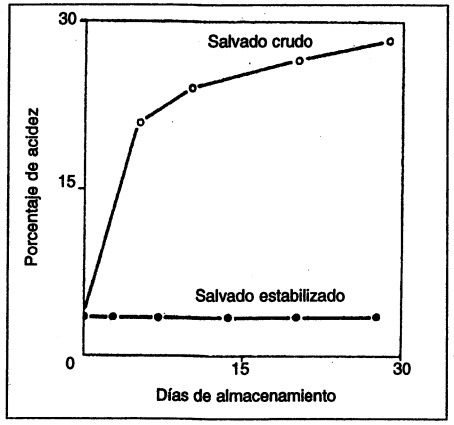


FIGURA 3.21. Alteración del salvado de arroz durante el almacenamiento.

cual lo hace no refinable. En la Figura 3.21 vemos el curso de la acidificación del salvado crudo en función del tiempo.

Es ineludible, para la utilización racional del potencial nutritivo del salvado, un proceso económico de estabilización del mismo. Una solución adecuada para tal fin, fue desarrollada en el Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos de Valencia.

El proceso consiste en una extrusión a temperaturas cercanas a los 100 °C, en la cual, al mismo tiempo que se inactivan las enzimas y se estabiliza el producto, éste adquiere plasticidad y se aglomera y granula para luego enfriar inmediatamente las pellas formadas.

Las dos enzimas clave, cuya inactivación debe vigilarse, son las lipasas y las peroxidasas del salvado. Como estas últimas son más termorresistentes, su actividad residual se usa como índice de estabilización. La actividad de peroxidasa se detecta porque una mezcla de agua oxigenada y guayacol adquiere un color azul en presencia de la enzima.

El grado de desnaturalización o la actividad enzimática residual dependen de la temperatura y duración del tratamiento y de la humedad del salvado.

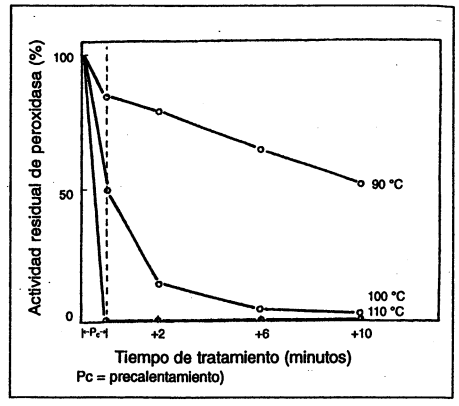


FIGURA 3.22. Influencia de la temperatura y tiempo de tratamiento sobre la actividad de peroxidasa del salvado de arroz, para la humedad del 12%.

En las Figuras 3.22, 3.23 y 3.24 se muestran varias curvas de inactivación del salvado.

El salvado así tratado es un producto estable que puede almacenarse y transportarse, del cual puede obtenerse, de forma rentable, el aceite y un residuo de gran valor comercial en alimentación humana.

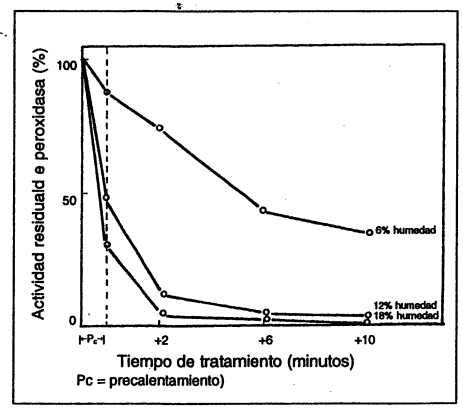


FIGURA 3.23. Influencia de la humedad y tiempo de tratamiento sobre la actividad de peroxidasa del salvado de arroz, para la temperatura de 100 °C.

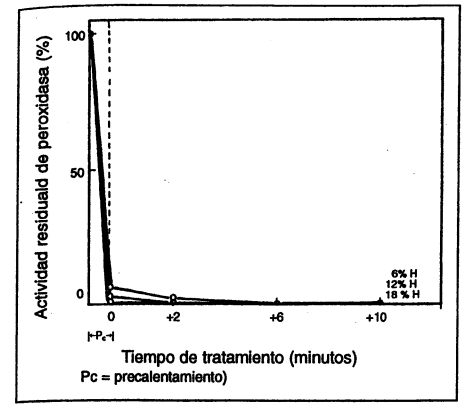


FIGURA 3.24. Influencia de la humedad y tiempo de tratamiento sobre la actividad de peroxidasa del salvado de arroz, para la temperatura de 100 °C.

El tratamiento no disminuye el valor biológico de las proteínas ni la calidad del aceite.

La formación de peróxidos de los ácidos grasos es muy perjudicial, porque son irritantes de la mucosa gástrica, son tóxicos celulares, retrasan el crecimiento y destruyen vitaminas. Por eso, incluso para su uso como pienso, el salvado acidificado y peroxidado es dañino.

b) Aceite de salvado de arroz. El salvado más el germen, contiene el 80% de la grasa total del arroz, con porcentajes muy variables que normalmente oscilan entre el 12 y el 22%, con una media de 17. Esto representa, a escala mundial, un potencial de cinco millones de toneladas de aceite comestible (cerca de 5.000 toneladas en España).

El aceite de salvado de arroz es parecido al de oliva, contiene menos ácido oleico que éste, pero más linoleico y linolénico que son ácidos grasos esenciales y favorables para la movilización del coresterol (apartado 1.8, página 24) y es muy estable respecto al enranciamiento. Su composición se estudiará en el apartado 5.2.1, página 165.

El contenido en ceras del aceite de salvado es alto, del 1-4%. Estas ceras están constituidas fundamentalmente, por el éster del ácido lignocérico ($C_{23}H_{47}COOH$) con el alcohol miricílico ($C_{30}H_{61}OH$). La recuperación de las mismas puede efectuarse mediante decantación o centrifugación del aceite crudo enfriado. Un método más adecuado es someter el salvado a una primera extracción con hexano, en frío, con lo cual se separa la mayor parte del aceite y muy poca cantidad de ceras y, posteriormente, a una segunda extracción con hexano caliente, en la que se extraen éstas. La cera obtenida es de color pardo y se blanquea con agua oxigenada. El producto obtenido, con punto de fusión de 72-84 °C, tiene un gran valor comercial, pudiendo sustituir a la cera de carnauba.

c) Aprovechamiento del salvado de arroz como alimento proteico para el hombre. La harina residual de la extracción del aceite del salvado estabilizado, constituye un producto de gran valor nutritivo. El más grave inconveniente para su uso como alimento para el hombre, es el alto contenido en fibra y también una excesiva proporción de cenizas. Entre los numerosos procedimientos ensayados para resolver este problema, desde el punto de vista práctico, dos tipos de procesos merecen citarse:

1) Extracción de las proteínas de salvado en medio alcalino.
2) Separación mecánica de la fibra, en medio acuoso, sin adición de álcali.

Mediante el primero se obtienen concentrados proteicos; mediante el segundo, harinas, con un contenido medio en proteínas y bajo de fibra, aptas para alimentación.

Sin embargo, ninguno de estos métodos está bien resuelto.

• *Extracción alcalina.* Las proteínas del salvado se solubilizan, en gran parte, en medio básico (Figura 3.25). El proceso alcalino consiste en la extracción del salvado a pH mayor que 7, separación de la fase líquida y precipitación de las proteínas en el extracto, en medio ácido (punto isoeléctrico, pH = 4,0 – 5,0). Los reactivos utilizados son el hidróxido sódico y el ácido clorhídrico.

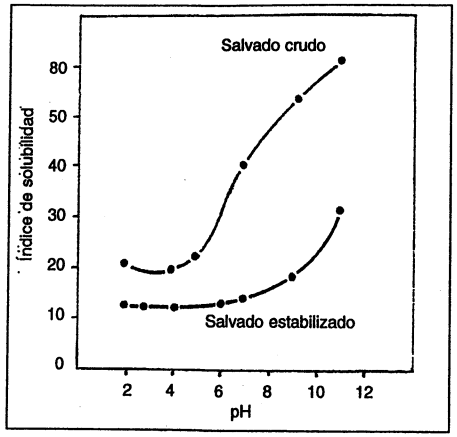


Figura 3.25. Solubilidad de las proteínas del salvado de arroz en función del pH.

Sobre la cantidad de proteínas extraidas influyen, además del pH y características del salvado, otros factores: tamaño de partícula, relación sólido: líquido y tiempo y temperatura de extracción. En el salvado estabilizado, la extracción es menor, por la desnaturalización que se produce en el tratamiento térmico.

La cantidad de proteínas extraída, tanto en el salvado crudo como desengrasado o estabilizado, aumenta con la alcalinidad del medio desde pH 7 a 12. Sin embargo, el uso de pH elevados está limitado por la alteración de las proteínas con formación de productos tóxicos (Figura 3.26).

Los concentrados proteicos precipitados en medio ácido pueden purificarse por lavado con agua y con etanol.

Las propiedades funcionales de los concentrados obtenidos son adecuadas para la incorporación de los mismos al pan, pastas para sopa, galletas y productos lácteos y cárnicos.

Se ha estudiado suavizar las condiciones de extracción, añadiendo a la solución alcalina docecilsulfato sódico para disminuir la agregación de las proteínas y aumentar su solubilidad, pero la separación del DSS de las proteínas precipitadas presenta problemas no resueltos.

• *Fraccionamiento del salvado por molturación húmeda y tamizado.* La extracción alcalina presenta el inconveniente de que su aplicación a salvados estabilizados no es favorable. Los tratamientos hidrotérmicos insolubilizan las proteínas (Figura 3.25) y deben de utilizarse

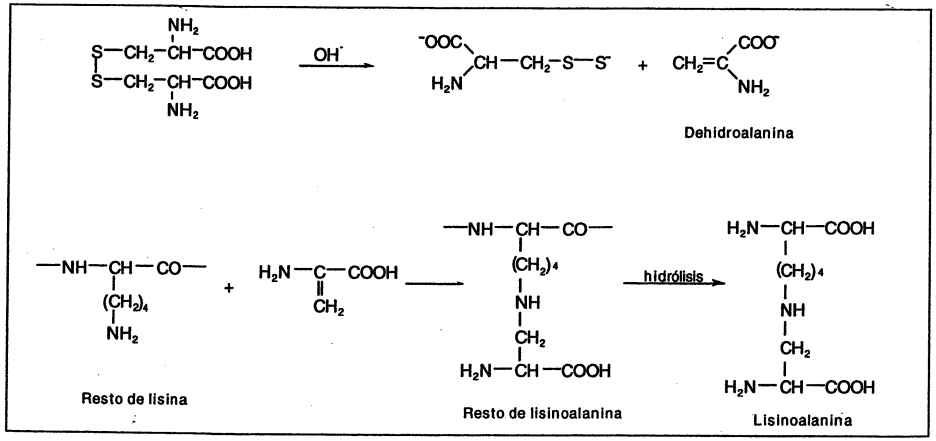


FIGURA 3.26. Degradación de las proteínas en medio alcalino.

condiciones de trabajo drásticas (pH y temperaturas elevadas), que degradan proteínas.

El proceso de desfibración en medio neutro acuoso (proceso IATA) permite resolver este inconveniente. Consiste en una trituración selectiva de una pasta de salvado-agua y en el fraccionamiento del triturado mediante una serie de tamices curvados e hidrociclones y, luego, centrifugación y secado de las fracciones obtenidas. Se obtienen tres productos:

1) Una harina con bajo contenido en fibra adecuada para la alimentación, y que representa el 60% del salvado original.
2) Un subproducto, rico en fibra, que puede destinarse directamente a piensos de calidad o bien a una extracción con álcali de las proteínas que todavía contiene.
3) Una fracción líquida, rica en azúcares, vitaminas y minerales.

En el Cuadro 3.22 se da la composición química de las fracciones obtenidas.

Las características funcionales de la harina proteica son apropiadas para la utilización de la misma en la formulación de productos de panificación, cárnicos, lácteos, etc.

Tanto el proceso de extracción alcalina como el de desfibración son aplicables a otros subproductos de cereales de características próximas a las del salvado de arroz. Tal es el caso del salvado de trigo.

El aprovechamiento posible del salvado de arroz es un ejemplo del importantísimo potencial de alimentos aprovechables que hoy se pierden.

d) El aprovechamiento de la cascarilla. La cascarilla de arroz supone, aproximadamente, el 20% del arroz cáscara y es, por su volumen, el mayor subproducto de la industria arrocera. Es un producto abrasivo, de escaso valor nutritivo, para el cual se han buscado, durante muchos años, aplicaciones económicas a gran escala. A escala mundial se producen más de 60 millones de toneladas de este subproducto; debido a su baja densidad aparente (110-160 kg/m^3), su simple almacenamiento y su eliminación constituyen un problema grave, y su transporte es caro.

Los usos potenciales de la cascarilla y de sus cenizas proceden de la naturaleza de sus componentes. En el Cuadro 3.23 se da su composición aproximada. Se observa que su valor nutritivo es muy bajo, y que tienen proporciones elevadas de fibra, cenizas y lignina. Las cenizas son muy ricas en sílice (Cuadro 3.24).

CUADRO 3.22. Composición química de las fracciones obtenidas a partir de salvado de arroz, por el proceso IATA de desfibración en medio acuoso.

	Salvado original	Harina proteica	Fracción rica en fibra	Fracción líquida
Rendimiento[1]	100	57	32	11
Proteína[2]	14,5	16,9	13,1	6,1
Grasa[2]	14,6	17,1	13,0	6,3
Fibra[2]	9,5	3,0	17,8	0,5

[1] g fracción/100 g salvado original.
[2] Por 100, sustancia seca, en la fracción.

CUADRO 3.23. Composición química aproximada de la cascarilla de arroz[1].

Humedad	2,4-11,3	Cenizas	13,2-29,0
Proteínas	1,7-7,2	Pentosanas	16,9-21,9
Grasa	0,4-2,9	Celulosa	34,3-43,8
Hidratos de carbono[2]	24,7-38,8	Almidón	1,8
Fibra	31,7-49,9	Lignina	21,4-46,9

[1] Por 100, sustancia seca.
[2] Con exclusión de la fibra.

CUADRO 3.24. Composición de las cenizas de la cascarilla de arroz[1].

SiO_2	86,9-97,3
K_2O	0,58-2,5
Na_2O	0-1,75
CaO	0,2-1,5
MgO	0,12-1,96
Fe_2O_3	trazas-0,54
P_2O_5	0,2-2,85
SO_3	0,10-1,13
Cl	trazas-0,42

[1] Porcentaje sobre el total de cenizas.

Hasta el momento se han investigado más de veinticinco tipos de aplicaciones distintas para la cascarilla, la mayoría de las cuales no se han llevado a la práctica.

Una de las aplicaciones más corrientes es su uso como combustible. Un kilogramo de cascarilla puede proporcionar 3.200 kilocalorías; así, una tonelada del subproducto equivale, aproximadamente, a 0,32 m^3 de combustible derivado del petróleo. En algunos países, la cascarilla que produce un molino suministra toda la energía necesaria para la instalación, incluyendo planta de sancochado, e incluso se produce un remanente que suministra energía eléctrica doméstica.

Cuando la cascarilla se quema en condiciones apropiadas, se obtienen unas cenizas de gran valor, por su riqueza en sílice, que se utilizan, a escala industrial, para la fabricación de material refractario y para la fabricación de cementos de alta resistencia a la corrosión.

Una aplicación de interés es la obtención de furfural, xilosa y derivados de ésta.

Por su contenido en pentosas, la cascarilla de arroz es una materia prima adecuada para la obtención de furfural, el cual se usa actualmente como disolvente selectivo de hidrocarburos no saturados, en la refinación de aceite de petróleo y para la obtención de alcohol hidrofurfurílico, disolvente de barnices. El furfural se obtiene destilando la cascarilla con ácidos minerales.

El aprovechamiento más interesante de las hemicelulosas de la cascarilla de arroz, consiste en separarlas del resto lignocelulósico con el mínimo ataque de este último. Para ello se realiza una hidrólisis suave, llamada corrientemente prehidrólisis, con ácidos diluidos, los cuales degradan las hemicelulosas, dejando el resto lignocelulósico inalterado. El producto de la hidrólisis es un caldo rico en xilosa que contiene también glucosa.

Fermentando ésta y purificando el mosto con resinas de cambio iónico se puede cristalizar la xilosa. La xilosa pura presenta un considerable interés, ya que puede utilizarse como base para la obtención de varias sustancias de importancia industrial (Figura 3.27).

Por hidrogenación de la xilosa, utilizando níquel Raney como catalizador, se obtiene xilitol. Este polialcohol puede utilizarse en sustitución del sorbitol, como estabilizador de la humedad, como edulcorante, en la elaboración de mermeladas para diabéticos y para dar consistencia siruposa a productos farmacéuticos y alimenticios.

También puede dar ésteres grasos, que son emulgentes.

Por oxidación de la xilosa con NO_3H se obtiene el ácido trioxiglutárico, que puede sustituir al tartártico y al cítrico en las industrias de alimentos. El poder secuestrador del ácido TO G es superior al del tartárico y cítrico, en medios ligeramente alcalinos, y ésta es otra posible aplicación.

La fermentación de los caldos de hidrólisis de la cascarilla de arroz, mediante razas de levaduras adecuadas a cada fin, permite la obtención de proteínas, acetona, butanol, ácido láctico y otros. Las proteínas obtenidas pueden utilizarse, junto con sustancias de relleno, para la alimentación animal.

El residuo lignocelulósico procedente de la prehidrólisis puede hidrolizarse, en condiciones fuertes de acidez y temperatura, para dar caldos de glucosa utilizables para fermentaciones diversas.

Procesos similares pueden aplicarse a otros residuos de cereales, ricos en celulosa y pentosanas, como las pajas de trigo y arroz, mazorcas de maíz, etc.

3.6. El maíz

El maíz se utiliza para alimentación animal, para consumo humano y para las industrias del almidón, de jarabes de glucosa y de bebidas alcohólicas.

Para piensos se emplea el grano entero, y constituye un ingrediente fundamental, principalmente en dietas para engorde acelerado de

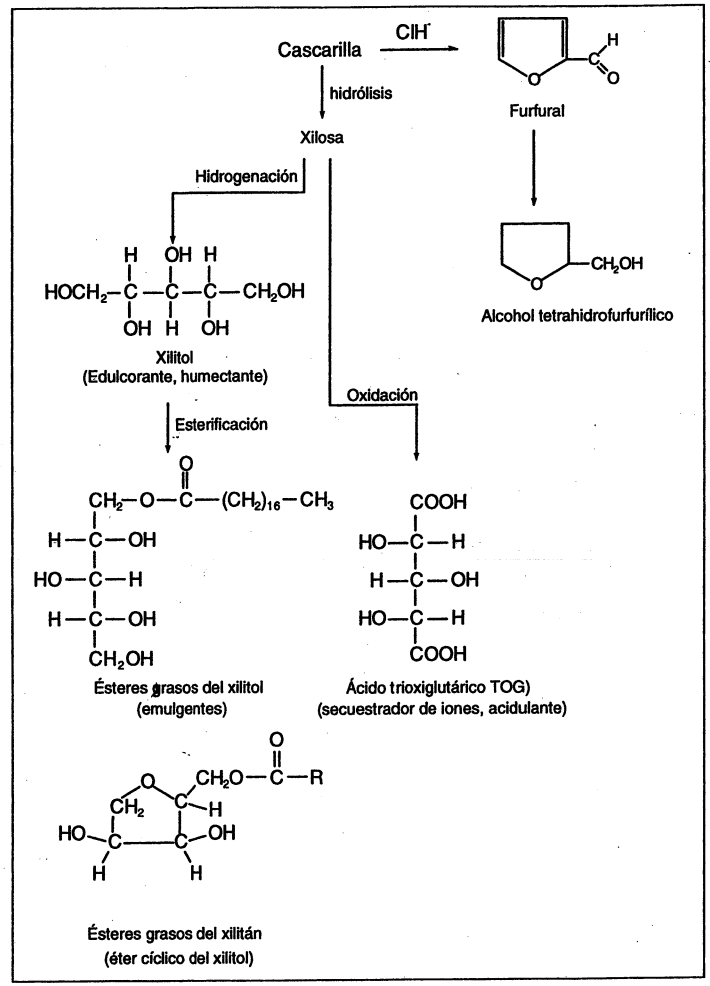


FIGURA 3.27. Productos químicos derivados de la cascarilla.

pollos, por su alto contenido energético. El contenido alto de colorantes carotenoides del maíz amarillo (10-30 ppm de xantofilas y 1-4 ppm de carotenos) es un factor importante para obtener la adecuada pigmentación de las yemas de los huevos.

Para consumo humano se obtienen harinas de maíz, aceite de germen, productos para desayuno y conservas de maíz dulce, entre otros alimentos.

El maíz, junto con la patata y la tapioca, constituyen las materias primas más importantes para la obtención industrial de almidón. El sorgo, el trigo y el arroz (principalmente medianos) también se destinan a este uso, si bien en proporción menor.

3.6.1. Productos de la molturación del maíz

La molienda del maíz puede efectuarse en seco o en húmedo. En ambos casos, un primer objetivo a conseguir es la separación del germen, muy voluminoso en este cereal (11-15% en peso), y rico en aceite; la contaminación, por germen, de los productos de la molienda contribuye al deterioro rápido de los mismos, por enranciamiento de la grasa.

La molienda seca es un proceso sencillo, en el que se emplean molinos de rodillos y cribas, de forma muy similar a la molienda del trigo. Previamente, el cereal se somete a un acondicionamiento de humectación ligera, con agua fría o caliente, o vapor, para conseguir que el germen y las cubiertas exteriores adquieran una consistencia correosa, lo que facilita su separación posterior del endospermo.

Los productos de la molienda incluyen germen, salvado (destinado a piensos) y una variedad de sémolas y harinas, de distinta granulometría, que pueden combinarse de forma distinta o volverse a triturar, según el uso a que se destinen.

Como ocurre con el trigo y el arroz, la distribución de constituyentes en el grano de maíz es también heterogénea. La composición de los distintos tejidos, obtenida por microdisección y análisis de las fracciones separadas, se da en el Cuadro 3.25. El 98% del almidón y el 73% de las proteínas del grano se localizan en el endospermo, y el 83% del aceite, el 70% de los azúcares y el 78% de los minerales, en el germen. El salvado es de muy poco valor nutritivo, conteniendo alrededor del 45% de hemicelulosas, y un porcentaje también elevado de celulosa. Gran parte de las vitaminas se concentran también en el germen.

Como consecuencia de esta distribución, las harinas y sémolas de maíz son, principalmente, una fuente de calorías, si bien el contenido de proteínas es un aporte importante de la dieta, principalmente en algunos países de América Central y del Sur, en donde este cereal es alimento básico.

Como ocurre con otros cereales, el primer aminoácido limitante de las proteínas del maíz es la lisina, y el segundo es la metionina. Las proteínas del maíz tienen menor valor biológico que las del arroz y trigo, aunque se han obtenido variedades con mayor proporción de lisina.

En el endospermo de los maíces normales la proteína más abundante es la zeína (40-50% de las totales), una prolamina que prácticamente no contiene lisina; las glutelinas, ricas en lisina (4-5%), sólo representan el 20-30% de las totales. Las proteínas de las variedades ricas en lisina contienen más del 40% de glutelinas y sólo alrededor del 15% de zeína.

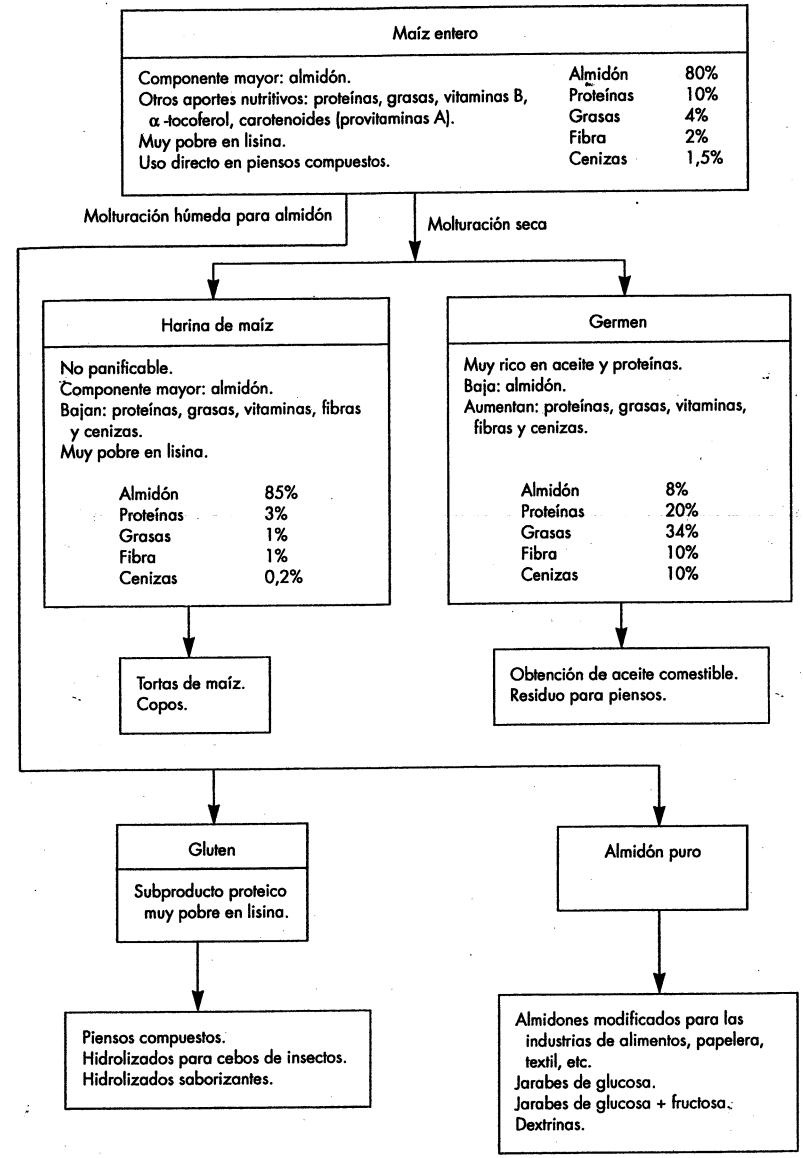
Con los actuales métodos de las enzimas de restricción y del DNA recombinante, varios grupos de investigadores, en el mundo, tratan de obtener clones de maíz con proteínas equilibradas en aminoácidos, lo que tendría una tras-

CUADRO 3.25. Composición química de las partes anatómicas del grano de maíz[1].

Parte del grano	Porcentaje en peso	Composición					
		Almidón	Proteína	Grasa	Azúcares	Cenizas	FCH[2]
Grano entero	100	72	10	5	2	1,4	9
Endospermo	83	87	9	1	0,5	0,2	2
Germen	12	8	20	34	12	10	16
Pericarpio (salvado)	5	7	4	1	0,5	0,3	84

[1] Porcentaje sobre grano seco. Valores medios aproximados.
[2] FCH = Fibra cruda más hemicelulosas.

ESQUEMA 3.3. Derivados del maíz.*



cendencia muy grande para la nutrición de grandes masas de población, sobre todo en Hispanoamérica.

La molienda húmeda del maíz se utiliza para la obtención del almidón. Como subproductos se obtienen: el germen que se destina a la extracción de aceite comestible y el gluten, rico en proteínas, que se vende principalmente para piensos.

La química del almidón se estudia en los apartados siguientes. A continuación se describe, de forma resumida, el proceso de obtención de almidón de maíz, como más representativo en el campo de los cereales (Figura 3.28).

El grano de maíz, tal como viene del campo, se somete a un proceso de limpia, por tamización y arrastre neumático. A continuación, el grano limpio se somete a maceración, en agua a 50 °C, durante veintiocho a cuarenta y ocho horas, con adición de 0,1-0,2% de anhídrido sulfuroso, que inhibe posibles fermentaciones y facilita la separación de las partes por su ligera acidez. El objeto de la maceración es ablandar el grano, lo que facilita la trituración posterior y la separación de las proteínas, del almidón y del germen.

El grano macerado, cuya humedad es de alrededor del 45%, se somete a una trituración grosera, cuyo objetivo principal es desprender el germen, que se separa por flotación o mediante un sistema de hidrociclones.

El grano, una vez separado el germen, se somete a una trituración fina, quedando el almidón y las proteínas en suspensión. El triturado se filtra, separándose las impurezas y partículas de pericarpio, y se somete a centrifugación. El almidón se separa de las proteínas, de menor densidad, que quedan en la fracción acuosa, constituyendo el gluten. El almidón separado se somete a una purificación posterior, mediante hidrociclones, hasta que el contenido final de proteínas residuales es inferior a 0,3%. La suspensión de almidón se concentra por filtración, y el almidón se seca por vía convencional.

Otras materias primas para obtener el almidón son la patata, el trigo, el arroz (sobre todo los medianos) y la mandioca, cuyo empleo depende de sus precios y de circunstancias locales.

3.6.2. El aceite de germen de maíz

El contenido en grasa del germen de maíz es de 30-40%. La extracción se efectua normalmente con hexano, mediante tecnología convencional (apartado 5.7, página 182), si bien en ocasiones se efectúa una primera extracción por presión.

La composición en ácidos grasos se da en el apartado 5.2.1, página 165. Es muy rico en ácido linoleico (57%), conteniendo también abundante ácido oleico (24%). El contenido total en insaturados es de alrededor de 82%, uno de los más altos entre los aceites de semillas.

El índice de iodo varía entre 115 y 125.

El aceite sin refinar contiene alrededor de 1,5% de fosfolípidos, que se eliminan casi totalmente en el refino.

El insaponificable varía entre el 1,5 y 2,5% de aceite, y sus componentes principales son fitosteroles (campesterol, estigmasterol, beta-sitosterol y otros) y tocoferoles antioxidantes (apartado 5.2.4, página 170). El contenido en tocoferoles del aceite de germen de maíz sin refinar es muy importante; también hay escualeno y alcoholes triterpénicos.

El aceite de germen de maíz es rico en carotenoides (1,6 ppm de carotenos y 7,4 ppm de xantofilas, en aceite crudo), pero parte de los mismos se eliminan en el refino: el aceite de maíz del comercio presenta una tonalidad rojiza característica. Los carotenoides más abundantes son la zeaxantina y la luteína, que no tienen actividad de vitamina A (ver Figura 6.8).

De las características químicas descritas se deduce la gran calidad nutritiva del aceite de germen de maíz, que constituye una excelente fuente de ácidos grasos esenciales.

Su alto contenido en ácidos poliinsaturados hacen que se recomiende en las dietas para la prevención de aterosclerosis (apartado 1.8, página 24).

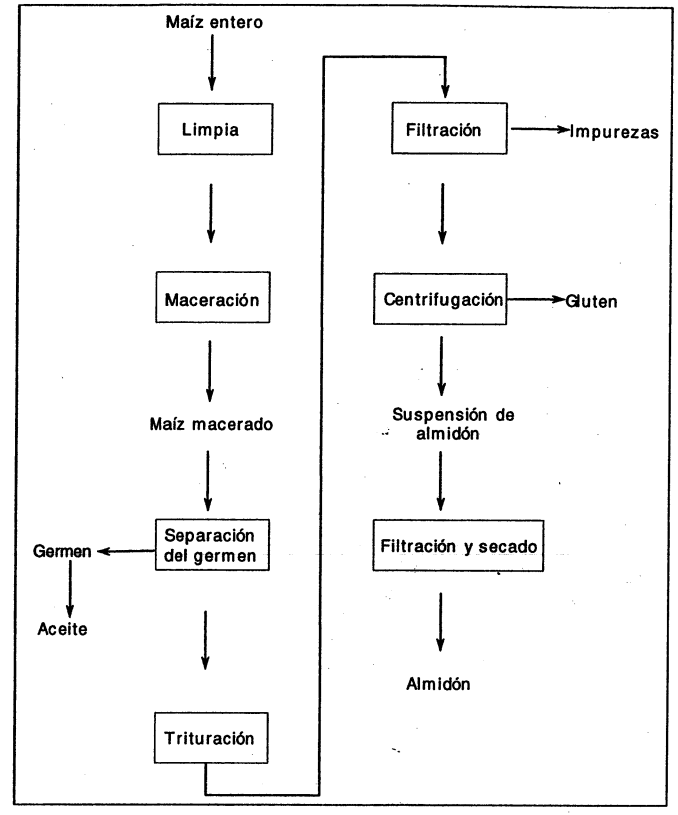


FIGURA 3.28. Diagrama de flujo del proceso de molienda húmeda del maíz.

3.7. El almidón

Como es sabido, el almidón se encuentra en el endospermo de los cereales en forma de corpúsculos discretos, redondeados o poliédricos, denominados "gránulos".

El diámetro de los gránulos es muy distinto según el cereal. Los más pequeños son los del arroz, cuya forma es poliédrica; en el escutelo del germen de arroz se han localizado gránulos de almidón muy pequeños. Los gránulos del trigo son los más voluminosos. En el endospermo harinoso del maíz son redondeados.

Los gránulos de almidón son, generalmente, birrefringentes, mostrando, bajo luz polarizada, la típica "cruz de Malta", que desaparece cuando el gránulo, durante la gelatinización, absorbe agua y su estructura cristalina desaparece. Asimismo poseen, en su estado original, espectros característicos de rayos X.

La birrefringencia se debe a que las cadenas lineales de los componentes del almidón, se ordenan en zonas cristalinas, asociadas por puentes de H. Cuando se pierde la ordenación cristalina desaparece la birrefringencia.

3.7.1. Propiedades de los constituyentes del almidón

Los dos componentes del almidón, amilosa y amilopectina, poseen propiedades físicas y químicas muy diferentes, que influyen en las características de los alimentos.

La amilosa tiene, en sus soluciones acuosas calientes, una tendencia muy grande a gelificar, o a precipitar de sus soluciones diluidas al enfriarse (retrogradación). Todo ello es consecuencia de su estructura lineal.

En una disolución caliente, las cadenas lineales de amilosa están desordenadas y al enfriarse se asocian por puentes de H en un retículo que se solidifica en forma de gel (ver apartado 3.7.2). Si la solución de amilosa es diluida o si se enfría muy lentamente, las moleculas lineales se ordenan en haces cristalinos y la amilosa precipita; este tipo de agregación cristalina se llama retrogradación del almidón.

La amilopectina tiene poca tendencia a la retrogradación; sus soluciones calientes, al enfriarse, se hacen viscosas, pero no gelifican como consecuencia de su estructura ramificada, poco apta para la formación de redes moleculares.

Las propiedades y características del almidón de los distintos cereales son función, al menos parcialmente, de la proporción relativa de amilosa y amilopectina que contienen. Los almidones normales contienen alrededor del 20-25% de amilosa, si bien el intervalo de variación es grande (entre 17 y 35%). Se cultivan variedades denominadas "céreas" (arroz, maíz, sorgo), cuyo almidón está constituido, casi totalmente, por amilopectina; asimismo, hay variedades de maíz y cebada con alto contenido en amilosa (50-60%).

La amilosa se puede separar añadiendo butanol a la suspensión caliente de almidón; dejando enfriar lentamente cristaliza la amilosa asociada con butanol que se evapora.

La amilosa y los almidones ricos en amilosa, por su capacidad de entrecruzamiento, pueden formar filmes muy adecuados para recubrir piezas de alimentos y para encapsular aromas.

Como hemos visto (apartados 3.4.5 y 3.5.2, páginas 85, 101 respectivamente) estas propiedades influyen en el comportamiento de las harinas durante la panificación, en la cocción del arroz y, naturalmente, en las propiedades del almidón separado.

3.7.2. El almidón en los procesos industriales

Las suspensiones acuosas de los almidones poseen propiedades características que explican, en gran parte, el comportamiento de los cereales o del almidón aislado, en los procesos, y son la base para la utilización industrial de los mismos.

Cuando el almidón se somete a calentamiento, en presencia de la suficiente cantidad de agua, la apariencia de los gránulos no cambia hasta que se alcanza una temperatura crítica, denominada temperatura de "gelatinización". En este momento, el gránulo pierde su estructura organizada, no observándose ya las cruces de polarización. La temperatura de gelatinización varía, según el cereal y la variedad, entre 55 y 75 °C. La temperatura de gelatinización indica el momento en que el nivel energético es suficiente para disociar los enlaces de hidrógeno que mantienen ordenadas las cadenas moleculares en el gránulo.

Si se continúa el calentamiento por encima de la temperatura de gelatinización, se continúan rompiendo puentes de hidrógeno, aumentando la penetración de moléculas de agua en el gránulo, las cuales, se asocian a grupos hidróxilos liberados durante el proceso. Ello origina un aumento progresivo del volumen del grano, de la solubilidad del almidón y de la transparencia y viscosidad de la pasta (formación del engrudo).

El proceso continua hasta que se alcanza la viscosidad máxima, en cuyo momento las fuerzas de cohesión que mantienen la estructura del gránulo se debilitan hasta el punto que pierde su integridad, y la viscosidad comienza a disminuir debido a que se solubilizan gran número de moléculas.

Si en este punto se deja enfriar la pasta, las moléculas de amilosa vuelven a asociarse lentamente, formando un precipitado (cristalización) o un gel (formación de red tridimensional). Los almidones de granos céreos no presentan practicamente retrogradación, por contener muy poca amilosa.

La gelatinización, es el proceso de hinchamiento y ruptura de los granos de almidón que no debe confundirse con la gelificación de las suspensiones calientes, al enfriarse.

La gelificación es la formación de un gel consistente, que se puede cortar y que se produce por la unión entrecruzada por puentes de H de moléculas largas de amilosa que dan lugar a un retículo tridimensional multimolecular; esta malla microrreticular retiene, entre sus huecos, las moléculas de agua y se comporta como un sólido que se corta con un cuchillo, como un flan. Los flanes de huevo, las jaleas de frutas con pectina o los dulces de gelatina tienen la misma estructura.

En cambio, las soluciones calientes de almidones que tienen poca amilosa, al enfriarse aumentan mucho la viscosidad, pero no gelifican porque la amilopectina, que no es lineal, no forma redes tridimensionales.

Dado que cada tipo de almidón difiere en la estructura cristalina del gránulo, su comportamiento viscográfico es también distinto, siendo muy diferente el correspondiente a almidones de distinto origen, como el de cereales, patata o tapioca. Los principales factores que influyen son la proporción de amilosa y amilopectina, los pesos moleculares de las fracciones y el grado de ramificación y longitud de las cadenas laterales de la amilopectina.

El método más corrientemente utilizado para determinar cuantitativamente el comportamiento de las pastas de almidón, es la obtención de un amilograma en el aparato denominado amilógrafo. En el mismo, una suspensión de almidón en agua se somete a calentamiento y enfriamiento controlados, registrándose, de forma continua, la viscosidad de la suspensión. La pasta almidón-agua se somete a calentamiento, a velocidad de 1,5 °C por minuto, hasta 95 °C; se mantiene a esta temperatura durante una hora; se enfría, también a velocidad de 1,5 °C por minuto, hasta 50 °C, y se mantiene, finalmente, a esta temperatura durante una hora. En la Figura 3.29 se muestra un amilograma representativo de almidón de maíz. Los puntos significativos de esta curva son:

- A: Viscosidad máxima.
- B: Viscosidad a 95 °C. El punto A puede alcanzarse antes o después del B. La relación entre B y A indica la facilidad de cocción del almidón.
- C: Viscosidad después de la cocción durante una hora, a 95 °C. La diferencia B-C indica la estabilidad de la pasta durante la cocción.
- D: Viscosidad de la pasta enfriada a 50 °C; es un índice de la tendencia del almidón a retrogradar.
- E: Viscosidad final a 50 °C. La diferencia D-E indica la inestabilidad de la pasta cocida fría.

Los amilogramas de los almidones de los diferentes cereales son muy similares, con la salvedad de los almidones céreos, que no presentan retrogradación (Figura 3.30).

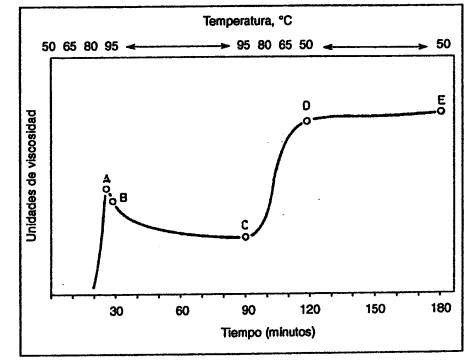


FIGURA 3.29. Amilograma típico de un almidón de maíz.

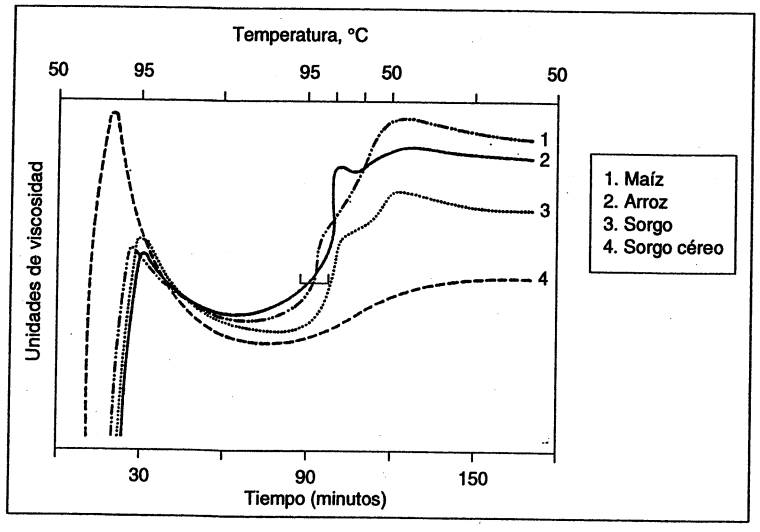


FIGURA 3.30. Amilograma de almidones de distintos cereales.

Los amilogramas cambian mucho cuando en vez de agua se opera con soluciones que contienen azúcares, sales, proteínas o tensoactivos; en primer lugar por la retención de agua por los solutos, que disminuye el "agua libre" para la gelificación y, en segundo lugar, por las interacciones de estos compuestos con el almidón.

3.7.3. Utilización de almidones para la elaboración de alimentos. Almidones modificados

El almidón es un ingrediente usual en la preparación de muchos tipos de alimentos (sopas enlatadas y congeladas, diferentes platos precocinados, postres, etc.); para cada caso se necesita que aporte al alimento unas determinadas características (consistencia al paladar, viscosidad, formación de geles, etc.) y una estabilidad en el proceso de fabricación y en el almacenamiento del alimento preparado. Estas características, que difieren para cada tipo de almidón, pueden estudiarse con el amilógrafo pero siempre deben comprobarse mediante experiencias piloto de fabricación y de almacenamiento.

Los distintos almidones de cereales y de otras fuentes poseen un espectro amplio de características, que los hacen adecuados para multitud de usos. Sin embargo, la gran diversidad de aplicaciones que tienen actualmente (formulación de alimentos, industria papelera y textil, adhesivos, etc.), hace que los naturales no cubran la gama de propiedades físico-químicas requeridas por la industria. Por esta razón, se someten a procesos de modificación por la vía física (pregelatinización) o química –oxidación, esterificación, eterificación, etc.–, para obtener tipos adecuados para usos específicos (Cuadro 3.26).

Los tratamientos modificativos del almidón son de varios tipos: precocción, hidrólisis parcial, incorporación de cadenas con grupos diversos, oxidación y formación de polímeros de mayor tamaño por unión de unidades de amilosa o de amilopectina mediante puentes intercatenarios.

CUADRO 3.26. Tipos de almidones modificados más importantes.

Almidón	Tipo de tratamiento	Aplicaciones
Pregelatinizado	Secado de la pasta en rodillos calientes.	Alimentos, papel, lubricantes.
Fluidizado	Con ácido diluido, sobre la suspensión.	Soluciones fluidas concentradas.
Parcialmente hidrolizado	Con ácidos diluidos sobre la pasta.	Soluciones fluidas para alimentos y aprestos.
Oxidado	Hipoclorito alcalino.	Soluciones fluidas para aprestos.
Polietilenéter	Con óxido de etileno.	Industria textil.
Fosfatado	Esterificación de grupos OH.	Espesantes de alimentos.
Fosfatado	Formación de ésteres fosfóricos cruzados con polifosfato sódico.	Espesantes de alimentos.
Sulfatado	Formación de ésteres sulfúricos, con trióxido de azufre.	Espesantes de alimentos.
Dialdehído	Oxidación electrolítica por peryodato.	Curtientes.
Polimerizado	Tratamiento con formol (puentes CH_2) o con glioxal (puentes CH_2–CH_2).	Soluciones muy espesas con poca concentración.

A continuación se describen brevemente los procesos más comunes:

a) Pregelatinización. El almidón pregelatinizado es un almidón que ha sido cocido o gelatinizado de alguna forma (generalmente haciendo pasar una pasta de almidón-agua entre rodillos calientes) y, a continuación, secado. El producto obtenido tiene la propiedad de hinchar en frío, dando una pasta que difiere muy poco de la del almidón cocido. La aplicación más importante de los almidones pregelatinizados es la preparación de bebidas instantáneas a base de cacao y de postres instantáneos que se sirven inmediatamente después de agitarlos con leche fría. La pregelatinización se aplica, con frecuencia, a almidones modificados por vía química, para combinar las propiedades de éstos con la facilidad de hincharse en agua fría.

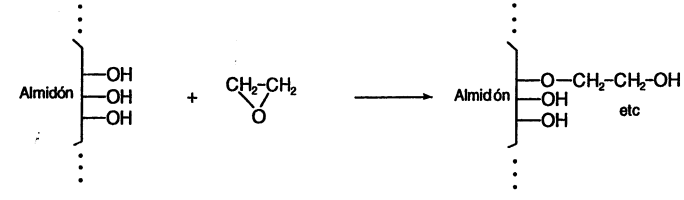
b) Fluidización por ácidos. Los almidones fluidizados se obtienen calentando, a temperatura suave (50 °C), una suspensión de almidón en ácido clorhídrico diluido, filtración, lavado y secado. El tratamiento produce una hidrólisis parcial de las moléculas de amilosa y amilopectina con aumento de moléculas lineales (desramificación), con lo cual se obtiene un producto cuya pasta caliente es de poca viscosidad que puede utilizarse en concentraciones altas con una fluidez manejable. En el enfriamiento, la retrogradación es mayor que la del almidón natural, produciéndose geles. La hidrólisis parcial, al producir moléculas más pequeñas aumenta la solubilidad en caliente y disminuye la viscosidad y, al romper las de amilopectina, aumenta la proporción de cadenas lineales y, por tanto, la capacidad de gelificación, aunque los geles formados son menos firmes.

Una hidrólisis más profunda produce dextrinas, usadas como adhesivos; la goma de los sellos de correo suele ser de dextrinas.

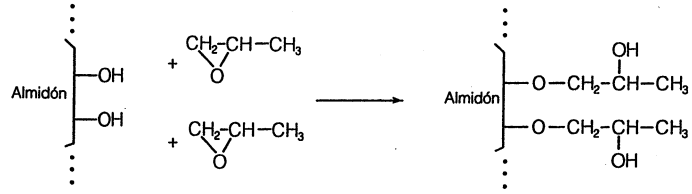
Tienen gran aplicación en la confección de caramelos y confites de textura gomosa.

c) Al unir cadenas laterales a los grupos –OH del almidón, se pueden modificar de formas diversas sus propiedades, según el grupo funcional que introduzcan estas cadenas laterales. La unión se hace mediante enlaces éter o éster.

c-1) Introducción de cadenas laterales con grupos –OH, unidos al almidón por enlaces éter.



Se pueden enlazar hasta tres grupos OH por eslabón de glucosa y también se hace con óxido de propileno.

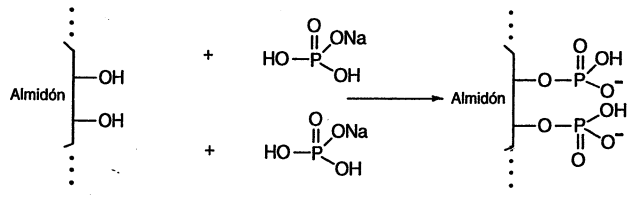


En la práctica, la proporción de grupos OH sustituidos es muy baja (del orden de 0,5 mol de epóxido por mol de glucosa).

Las cadenas laterales disminuyen la ordenación cristalina y, en consecuencia, bajan la temperatura de gelatinización. Además, en aquellas hay más átomos de oxígeno capaces de formar puentes de H con el agua; por esta razón la absorben más y la retienen más, y su velocidad y capacidad de hinchamiento es mayor. Por esta propiedad se utilizan preferentemente en la preparación de salsas o cremas espesas para platos congelados, ya que en la congelación y decongelación no sueltan el agua y no hay exudación.

Por otra parte, el impedimento de las cadenas laterales hace que gelifiquen mal y no retrograden y las soluciones frías son viscosas y transparentes.

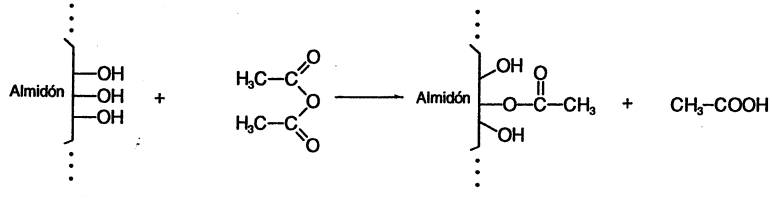
c-2) Formación de ésteres fosfóricos:



Estos almidones fosfatados tienen algunas propiedades comunes con los hidroxialquilados; la presencia de estos grupos disminuye la temperatura de gelatinización y los almidones con muchos grupos fosfato pueden hincharse incluso con agua fría. Las pastas producidas son de mayor viscosidad, con buena transparencia, y practicamente no presentan retrogradación. Estos ésteres de almidón se aplican en la industria téxtil, papelera y alimentaria. Los fosfatos de almidón también poseen cualidades excelentes para la formulación de alimentos congelados, por su buen comportamiento en los ciclos de congelación y descongelación.

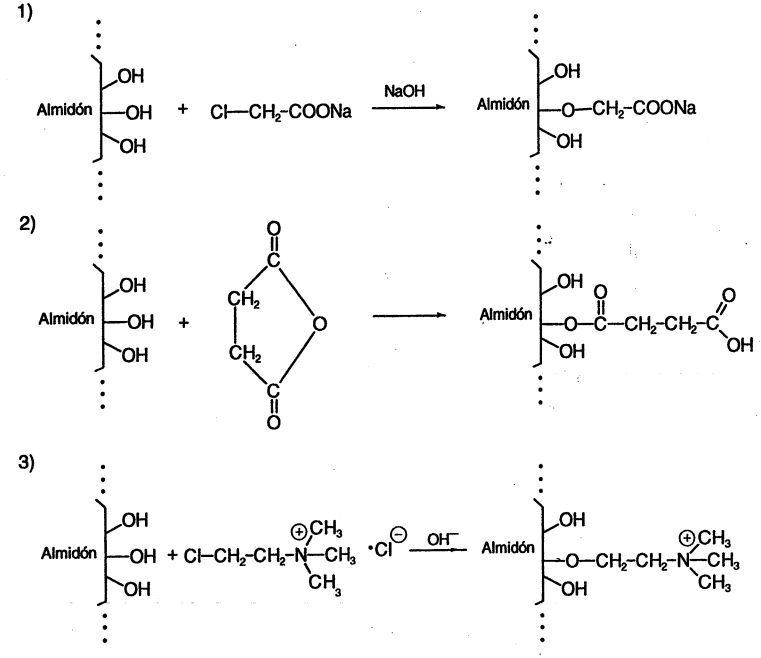
Hay almidones pregelatinizados y fosfatados cuya solubilidad en agua muy fría es todavía mayor.

c-3) Formación de grupos de éster acético.



Los grupos acetato, relajan la red cristalina y bajan la temperatura de gelatinización; disminuyen la capacidad de gelificación y retrogradación, pero no aumentan la retención de agua. También, como los anteriores, dan soluciones claras y estables.

c-4) Introducción de cadenas laterales iónicas. Para estas reacciones se utilizan compuestos orgánicos que por un extremo reaccionen con los grupos -OH del almidón y por el otro tienen grupos aniónicos o catiónicos, por ejemplo:



Por la gran capacidad de solvatación que les dan los grupos iónicos, estos almidones tienen una extraordinaria capacidad de retención de agua y son espesantes muy potentes que hinchan muy rápidamente; dispersiones al 1% en agua ya dan una consistencia cremosa.

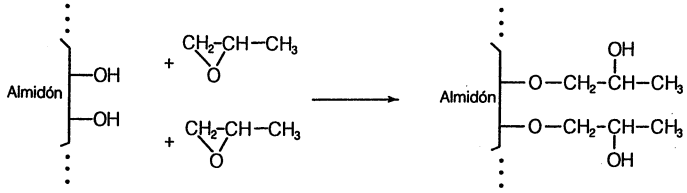
Estos derivados se usan también en la industria textil y papelera.

d) Almidones oxidados. La oxidación de los almidones puede realizarse con diferentes reactivos, si bien los más utilizados son el ácido peryódico y el hipoclorito. La oxidación con ácido peryódico da lugar al almidón dialdehído (Figura 3.31), de gran aplicación en las industrias papelera y del curtido. El almidón dialdehído se condensa con las proteínas, a lo que debe sus propiedades curtientes, y con los grupos hidróxilo de las moléculas de celulosa, que adquieren mayor resistencia a la ruptura.

La oxidación con hipoclorito es, generalmente, el único procedimiento autorizado por la legislación de diversos países para obtener almidones oxidados que se hayan de utilizar en alimentación.

El tratamiento con hipoclorito produce la oxidación de grupos OH en C_6 del almidón a carboxilos, y de otros grupos hidróxilo a carbonilo, así como alguna hidrólisis de las cadenas. Estos almidones modifica-

Se pueden enlazar hasta tres grupos OH por eslabón de glucosa y también se hace con óxido de propileno.

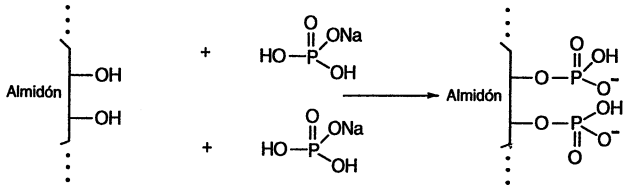


En la práctica, la proporción de grupos OH sustituidos es muy baja (del orden de 0,5 mol de epóxido por mol de glucosa).

Las cadenas laterales disminuyen la ordenación cristalina y, en consecuencia, bajan la temperatura de gelatinización. Además, en aquellas hay más átomos de oxígeno capaces de formar puentes de H con el agua; por esta razón la absorben más y la retienen más, y su velocidad y capacidad de hinchamiento es mayor. Por esta propiedad se utilizan preferentemente en la preparación de salsas o cremas espesas para platos congelados, ya que en la congelación y decongelación no sueltan el agua y no hay exudación.

Por otra parte, el impedimento de las cadenas laterales hace que gelifiquen mal y no retrograden y las soluciones frías son viscosas y transparentes.

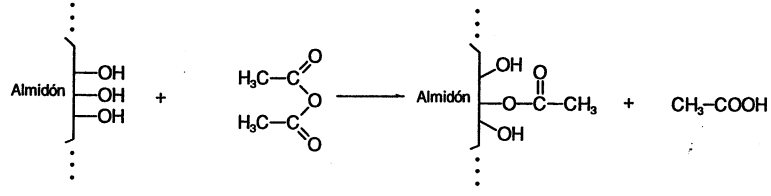
c-2) Formación de ésteres fosfóricos:



Estos almidones fosfatados tienen algunas propiedades comunes con los hidroxialquilados; la presencia de estos grupos disminuye la temperatura de gelatinización y los almidones con muchos grupos fosfato pueden hincharse incluso con agua fría. Las pastas producidas son de mayor viscosidad, con buena transparencia, y practicamente no presentan retrogradación. Estos ésteres de almidón se aplican en la industria téxtil, papelera y alimentaria. Los fosfatos de almidón también poseen cualidades excelentes para la formulación de alimentos congelados, por su buen comportamiento en los ciclos de congelación y descongelación.

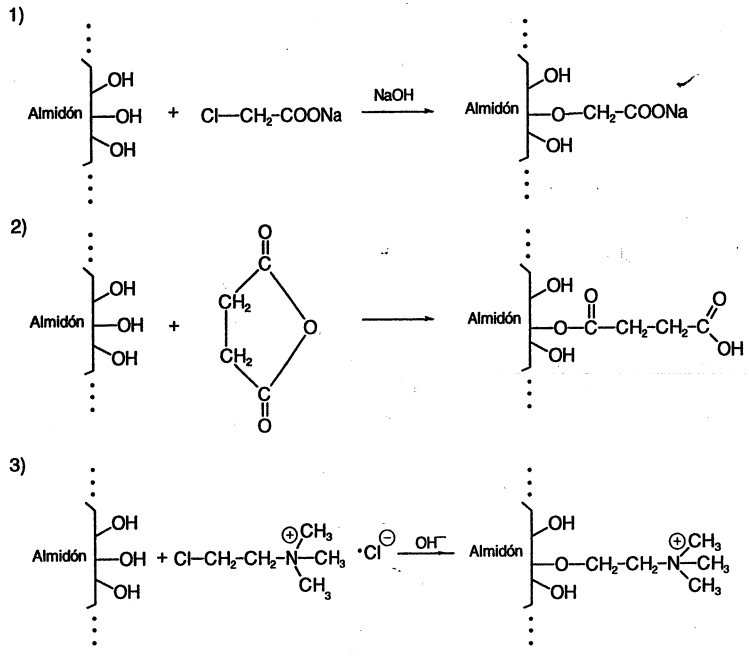
Hay almidones pregelatinizados y fosfatados cuya solubilidad en agua muy fría es todavía mayor.

c-3) Formación de grupos de éster acético.



Los grupos acetato, relajan la red cristalina y bajan la temperatura de gelatinización; disminuyen la capacidad de gelificación y retrogradación, pero no aumentan la retención de agua. También, como los anteriores, dan soluciones claras y estables.

c-4) Introducción de cadenas laterales iónicas. Para estas reacciones se utilizan compuestos orgánicos que por un extremo reaccionen con los grupos -OH del almidón y por el otro tienen grupos aniónicos o catiónicos, por ejemplo:



Por la gran capacidad de solvatación que les dan los grupos iónicos, estos almidones tienen una extraordinaria capacidad de retención de agua y son espesantes muy potentes que hinchan muy rápidamente; dispersiones al 1% en agua ya dan una consistencia cremosa.

Estos derivados se usan también en la industria textil y papelera.

d) Almidones oxidados. La oxidación de los almidones puede realizarse con diferentes reactivos, si bien los más utilizados son el ácido peryódico y el hipoclorito. La oxidación con ácido peryódico da lugar al almidón dialdehído (Figura 3.31), de gran aplicación en las industrias papelera y del curtido. El almidón dialdehído se condensa con las proteínas, a lo que debe sus propiedades curtientes, y con los grupos hidróxilo de las moléculas de celulosa, que adquieren mayor resistencia a la ruptura.

La oxidación con hipoclorito es, generalmente, el único procedimiento autorizado por la legislación de diversos países para obtener almidones oxidados que se hayan de utilizar en alimentación.

El tratamiento con hipoclorito produce la oxidación de grupos OH en C_6 del almidón a carboxilos, y de otros grupos hidróxilo a carbonilo, así como alguna hidrólisis de las cadenas. Estos almidones modifica-

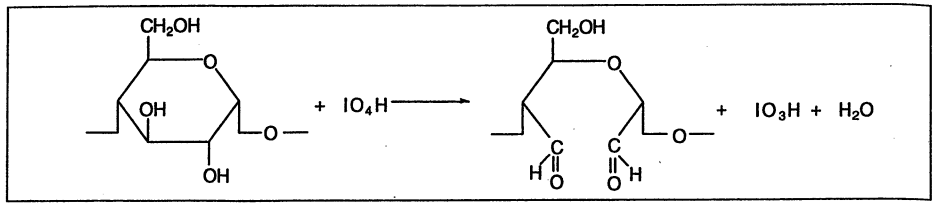


FIGURA 3.31. Formación de almidones dialdehído.

dos tienen temperatura de gelatinización y viscosidad menores que los almidones naturales. La viscosidad disminuye rápidamente con el calentamiento y la agitación, dando unas pastas fluídas, de gran transparencia y con retrogradación escasa. Al extender y secar las mismas, forman películas transparentes, contínuas y muy adherentes. Esta propiedad es la base de la utilización de estos almidones en la industria papelera y de adhesivos.

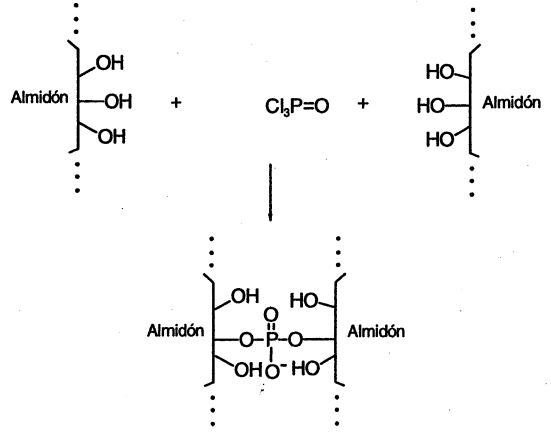
La estabilidad de sus pastas en el enfriamiento los hace útiles en la preparación de alimentos, cuando es importante evitar la gelificación. Su reducida viscosidad en caliente permite emplearlos en los alimentos en que interesa disponer de una elevada proporción de sólidos, compatible con una viscosidad moderada. Por ejemplo, para chocolates instantáneos, que deben tener cuerpo, sin gelificar ni dar sensación viscosa al paladar.

Es frecuente combinar el tratamiento de oxidación con el de enlaces cruzados, cuando se quiere añadir a las propiedades anteriores una mayor estabilidad de la viscosidad en caliente, así como evitar la retrogradación en frío (salsas de diversos tipos, sopas concentradas, etc.).

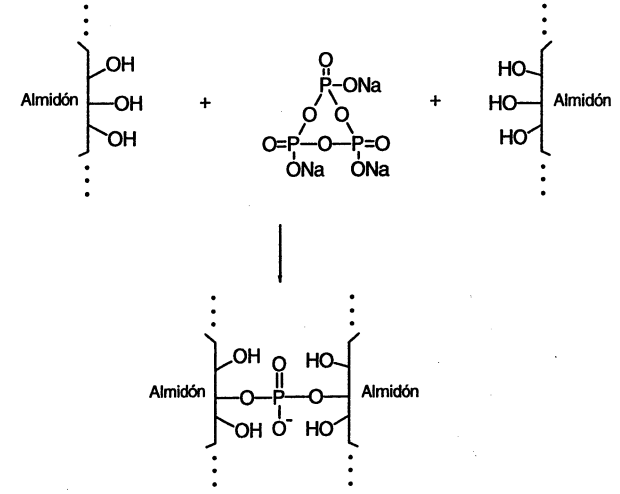
e) Almidones con enlaces cruzados. Estos superpolímeros se obtienen cuando se hace reaccionar el almidón con un compuesto con varios grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo. El resultado es la formación de puentes intermoleculares que refuerzan la estructura del gránulo.

Los agentes de enlace más usados son el oxicloruro de fósforo, el tripolifosfato sódico, dialdehídos y dianhidridos terminales, y la epiclorhidrina.

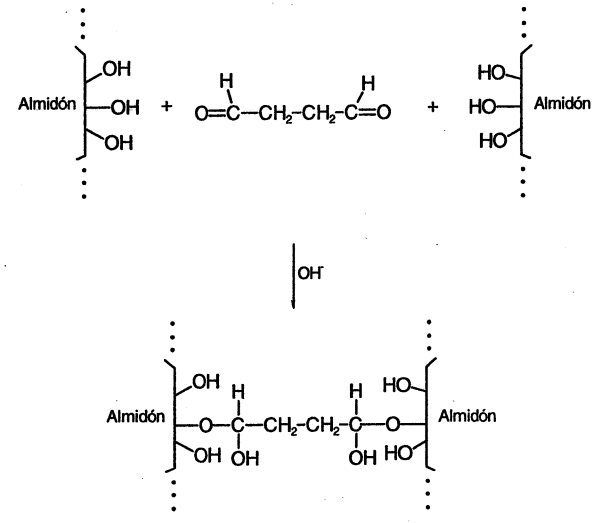
1)



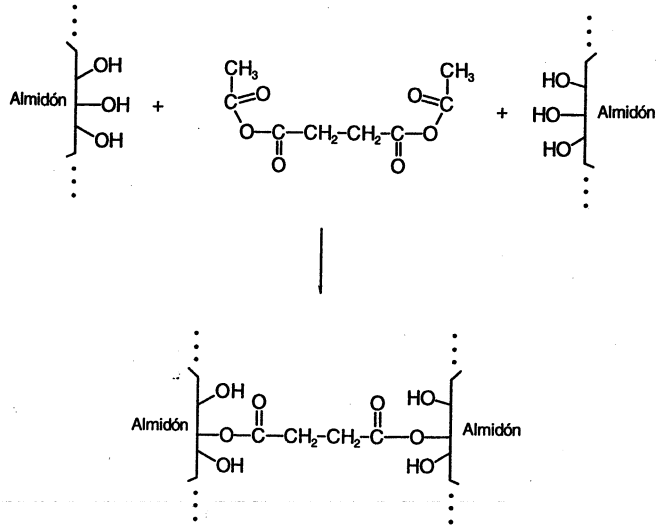
2)



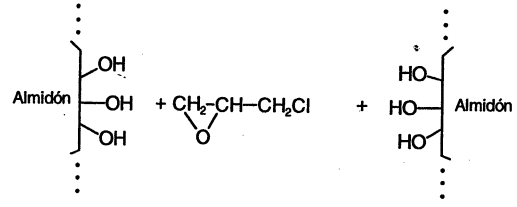
3)

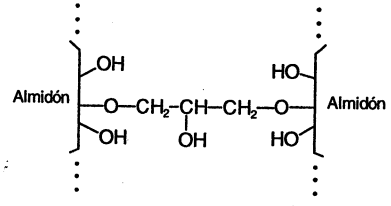


4)



5)





En general, el número de enlaces cruzados que se crean es pequeño; del orden de uno o dos por cada mil oxhidrilos del almidón.

Los almidones con enlaces cruzados absorben menos agua, gelifican a temperatura más alta y dan soluciones más viscosas cuanto mayor es su tamaño molecular; pero su propiedad más importante es su gran estabilidad frente a los tratamientos térmicos y a los ácidos.

Sus aplicaciones, en alimentos que han de sufrir un proceso de esterilización o que han de prepararse con pH ácido, son muy importantes.

Todos éstos, son sólo los ejemplos más representativos de los almidones modificados. En el comercio hay más de cien productos con propiedades diversas, amoldables a usos y aplicaciones distintas, que cubren las necesidades de la industria de alimentos. El conocimento de sus estructuras y de sus propiedades y un poco de imaginación, son la base para obtener alimentos mejorados e innovadores.

3.7.4. Productos de hidrólisis del almidón: dextrinas, jarabes de glucosa y glucosa cristalizada

Las dextrinas se obtienen por hidrólisis parcial del almidón, con ácidos o con enzimas, para conseguir una mezcla compleja de polímeros de glucosa de 50-200 eslabones con más o menos ramificaciones.

Las dextrinas se utilizan principalmente como adhesivos, y también como agentes espesantes y estabilizadores de suspensiones.

La hidrólisis más profunda del almidón, en medio ácido o con enzimas, da lugar, en la práctica industrial, a dos tipos de productos. Un primer tipo comprende productos con grado de hidrólisis muy alto, que son cristalizables (glucosa). El segundo tipo comprende productos no cristalizables, denominados jarabes de maíz y maltodextrinas que contienen glucosa, maltosa y oligosacáridos (dextrinas cortas).

Según las condiciones de hidrólisis (ácida o enzimática) y el medio utilizado, se obtiene una gama muy amplia de jarabes, con características y usos específicos.

Cuando la hidrólisis es más suave se obtienen jarabes poco dulces, ricos en dextrinas y pobres en maltosa y glucosa (< 20%).

Cuando la hidrólisis es más completa, los jarabes son muy dulces y la concentración de maltosa o glucosa es superior al 90% de los hidratos de carbono totales.

Estas diferencias se expresan, en la práctica industrial, como "equivalente de dextrosa" (ED) que es el porcentaje de reductores, expresado como glucosa, respecto al total de sólidos o peso seco del jarabe. Los jarabes más hidrolizados alcanzan ED mayores de 95%.

La hidrólisis con ácidos se hace calentando en autoclave una suspensión de almidón con ClH muy diluido y a 150 °C. Según el tiempo de calefacción se obtiene una hidrólisis más o menos completa, pero con tiempos largos se degradan azúcares y pardea la disolución.

Luego, se neutraliza, se centrifuga, se decolora con carbón activo o con resinas especiales y se filtra; finalmente se concentra hasta la proporción deseada.

Para la hidrólisis enzimática se usan alfa-amilasa, beta-amilasa y glucoamilasa. El almidón, previamente gelatinizado, se hidroliza a unos 80 °C con alfa-amilasa termoestable obtenida de Bacillus licheniformis o B. subtilis; de este modo se obtienen las "maltodextrinas", jarabes ricos en cadenas cortas más o menos ramificadas, con bajo ED (10-20).

Las maltodextrinas tienen muchas aplicaciones en la industria de alimentos: son buenos espesantes y ligantes y sirven para dar cuerpo en platos preparados y en embutidos; sustituyen a las grasas (nata, mantequilla, margarinas, etc.) en pasteleria, para dar la textura deseada, y en helados donde además impiden la cristalización del azúcar; sirven para recubrimientos en chicles, frutos glaseados, etc., y son base de alimentos dietéticos e infantiles por su fácil di-

gestión. Si a la acción de la alfa-amilasa se añade la de beta-amilasa, se obtienen jarabes con ED más alto, ricos en maltosa y, con glucoamilasa, ricos en glucosa, alcanzando ED superiores a 95%.

Algunas industrias realizan primero una hidrólisis ácida suave que completan hasta término con amilasas.

Existe en el comercio una glucano-transferasa que, actuando sobre un almidón parcialmente hidrolizado, forma cadenas en forma de anillo, de 6 a 8 eslabones de glucosa, que se llaman ciclodextrinas. Estos polímeros, en forma de corona, pueden fijar, en su interior, moléculas orgánicas de tamaño adecuado, formando complejos de inclusión que son polares en su superficie externa; sirven para fijar aromas, mantener compuestos no polares en solución acuosa y separar componentes de una mezcla.

Para la fabricación de caramelos, se usa un jarabe dulce pero con una proporción de dextrinas suficiente para que la maltosa y la glucosa no puedan cristalizar, con lo que el caramelo, al solidificarse la masa concentrada, queda vítreo, como se desea, y no opaco.

En muchos países, la industria de alimentos utiliza jarabe de glucosa para almíbares, conservas de fruta, bebidas, etc. En este caso, el hidrolizado es rico en glucosa y se distribuye a las fábricas en camiones cisternas. En España, la mayor parte de los jarabes azucarados para la industria conservera se preparan con sacarosa, en la propia fábrica.

En algunas industrias, los jarabes de glucosa se secan en secadores-atomizadores (spray-dryers) y se venden en forma sólida.

Un adelanto importante en la industria de los "jarabes de almidón" (de glucosa) ha sido la isomerización parcial de ésta, a fructosa. La mezcla de glucosa+fructosa (55-45 aprox.) es mucho más edulcorante que cada una por separado; cuando un "jarabe de almidón" se trata con glucosa-isomerasa, una parte de la glucosa se transforma en fructosa, resultando un jarabe mucho más dulce. La transformación se realiza en proceso contínuo con la isomerasa inmovilizada.

Actualmente, la mayor parte del jarabe de almidón utilizado en la industria de alimentos está isomerizado; el producto alcanzó rápidamente altas cuotas de mercado, afectando seriamente a las ventas de sacarosa.

Otro producto de la hidrólisis del almidón es la glucosa pura cristalizada; para este fin hay que hidrolizar a fondo el almidón ya que las dextrinas y otros azúcares distintos dificultan la cristalización.

El producto comercial es un azúcar cristalino blanco, que puede presentarse en tres formas: la más común es el monohidrato de alfa-D-glucosa, que cristaliza, de los hidrolizados, a temperaturas inferiores a 50 °C. A temperaturas superiores a 50 °C o con etanol o por desecación al vacío, se obtiene alfa-D-glucosa anhidra. Finalmente, a temperaturas mayores puede obtenerse beta-D-glucosa anhidra. Esta última forma presenta la característica de disolverse en agua con gran facilidad y rapidez, por lo cual las condiciones que favorecen esta forma son apropiadas para productos que requieran una solubilización instantánea.

3.8. Otros cereales

De los restantes cereales, el de mayor producción es la cebada. La mayor parte se dedica para la alimentación animal y el resto se destina al malteado. En el mundo se consumen más de 900 millones de Hl de cerveza.

El sorgo, avena, mijo y centeno, de poca producción comparativamente con los restantes granos, se destinan principalmente para la alimentación animal. Una pequeña proporción de la avena se reserva a consumo humano, en forma tradicional de copos para desayuno. El mijo y el sorgo constituyen un aporte importante a la dieta en algunos países del Sahel africano, Cercano y Extremo Oriente. El centeno, consumido principalmente en forma de pienso, es un cereal panificable.

3.8.1. El malteado de la cebada y la fabricación de la cerveza

a) El proceso de fabricación

La aplicación más importante de la cebada, en alimentación, es el malteado. El 85% de la malta se destina a cervecería; el 10%, a la fabricación de alcohol y güisqui, y el restante 5%, a otros usos alimentarios.

El proceso de malteado comprende las operaciones siguientes:

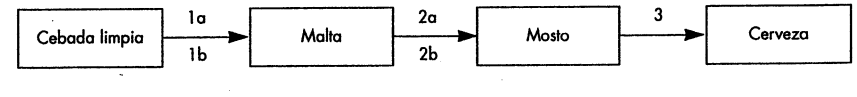
1) Limpieza del grano, por tamización y arrastre neumático.
2) Almacenamiento del grano limpio durante un tiempo no inferior a ocho semanas; la cebada recién recolectada no puede maltearse a causa de que el grano se encuentra en estado latente y no puede germinar.
3) Maceración en agua, para hinchar el grano, con lo cual se inicia el proceso de germinación.
4) Germinación: el grano se extiende en recipientes adecuados, giratorios o fijos, o en el suelo, durante un periodo de ocho a doce días, en lecho de unos 20 cm de altura, que se remueve periódicamente; durante este tiempo el grano germina, desarrollándose la plúmula del germen, hasta que alcanza la mitad o los dos tercios de la longitud del grano.
5) Secado: cuando el brote ha alcanzado 2-3 mm de longitud, el grano se seca y tuesta, a 45-50 °C, con lo cual se detiene la germinación, sin destrucción de enzimas.
6) Cribado: tiene por objeto eliminar las raíces y tallitos producidos en la germinación; el producto, ya cribado, constituye la malta.

El fin del malteado es movilizar, en el grano, la producción de varios tipos de enzimas hidrolíticas, principalmente alfa y beta-amilasas que han de hidrolizar el almidón para dar los azúcares necesarios para la fermentación alcohólica. En las fases de maceración y germinación se produce esta movilización; luego viene la producción del mosto azucarado y la fermentación.

La cebada es el cereal más apropiado para el malteado, debido, entre otras razones, a las siguientes:

1) El grano presenta mayor resistencia mecánica que el de otros cereales, como trigo o centeno, comportándose mejor en la maceración y germinación.
2) Al poseer cascarilla, el germen se daña menos, durante la manipulación, lo que es básico para que pueda germinar.

ESQUEMA 3.4. Procesos bioquímicos de la fabricación de la cerveza.



1a) Germinación incipiente de la cebada para movilizar la biosíntesis de amilasas y proteasas, en el grano.
1b) Tostación ligera para detener la germinación y evitar el excesivo consumo de glucosa por el germen, con la mínima destrucción de las enzimas movilizadas.
2a) Eliminación de los gérmenes, cribado y trituración de la malta.
2b) Suspensión en agua, de la harina de malta y mantenimiento a temperatura moderada para que las amilasas hidrolicen el almidón y produzcan un mosto rico en glucosa y maltosa. Al mismo tiempo se hidrolizan proteínas. Adición del lúpulo.
3) Adición de levadura de cerveza y fermentación alcohólica del mosto. Filtración.

3) La cebada encuentra poca aplicación en alimentos, principalmente por su elevado contenido en fibra.
4) El factor más importante es que, al germinar, produce cantidades relativamente importantes de amilasas, lo que da lugar a una degradación del almidón más rápida que en el resto de los cereales. La acción de las amilasas sobre el almidón se ha estudiado en el apartado 3.4.5, página 85.

Para aumentar el sustrato de almidón, algunas fábricas añaden a la malta otros granos amiláceos, cuando en el mercado tienen un precio conveniente (trigo, medianos de arroz, etc.). En las fábricas de proceso continuo se regula la actividad amilásica de la malta añadiendo alfa y beta-amilasas comerciales.

El secado ha de hacerse en el momento oportuno; si el brote crece demasiado consume azúcares y almidón, pero si la germinación es insuficiente no se producen suficientes enzimas para la formación del mosto.

Para la fabricación de cerveza, la malta se tritura y se suspende en agua caliente (65 °C); en este proceso el almidón gelatiniza, y las amilasas producidas en la germinación transforman el almidón en azúcares fermentables que quedan, junto con otros constituyentes, solubilizados en el líquido. Al extracto obtenido, mosto de cerveza, se añade el lúpulo; la mezcla se hierve, se filtra y se siembra con la levadura, produciéndose la fermentación que da lugar a la cerveza.

El lúpulo tiene componentes amargos y aromáticos; los amargos son del tipo de la humulona.

Estas cetonas, durante la ebullición del mosto, se transforman en ciclopentanonas del tipo de holupona que dan su típico sabor amargo a la cerveza (Figura 3.32).

Los componentes aromáticos son terpenos que se encuentran en muchos aceites esenciales (humulol, alfa-cariofileno, etc.).

Después de la fermentación, se filtra la cerveza, se envasa y se pasteriza; en algunas fábricas se realiza el envasado estéril después de pasar la cerveza por filtros que eliminan los microorganismos.

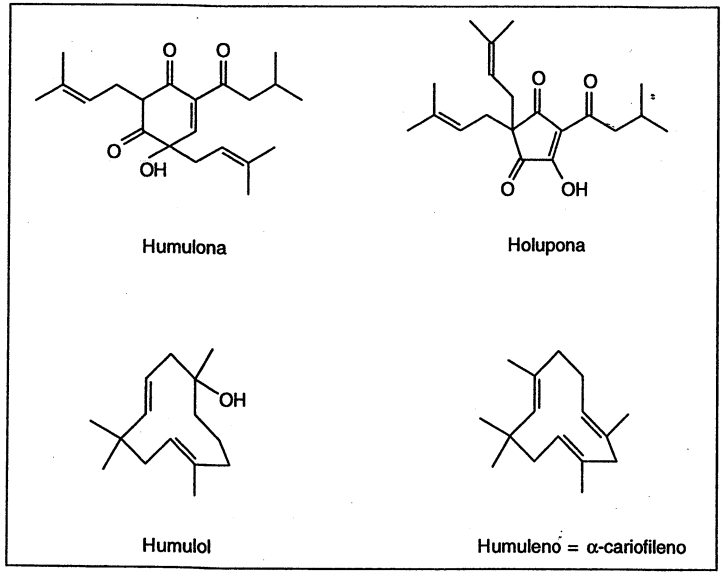


FIGURA 3.32. Sabores y aromas del lúpulo.

En el Cuadro 3.27, vemos los componentes principales de las cervezas normales.

CUADRO 3.27. Composición de la cerveza.

Alcohol	3-6% p/v
Materia seca	4-8% p/v
Hidratos de Carbono[1]	3,5-7% p/v
Proteínas	0,5% p/v
CO_2	0,4-0,7% p/v

[1] Principalmente dextrinas y hemicelulosas.

Otros componentes menores son: aminoácidos libres y oligopéptidos, alcoholes de 4 y 5 carbonos, ácidos acético, láctico y succínico, vitaminas del grupo B y aromas volátiles.

b) Bioquímica del malteado y de la producción del mosto

1) Germinación. La etapa fundamental del malteado es la germinación. El germen, al activarse, sintetiza y segrega las giberelinas, hormonas que se difunden al resto del grano. Las giberelinas inducen la síntesis de enzimas hidrolíticas que dan lugar a la transformación del grano de cebada en malta. Gran parte de estas enzimas (alfa-amilasas, beta-glucanasas, proteasas, etc.) se sintetizan en la capa de aleurona y pasan, a través de las paredes celulares de la misma, al endospermo, actuando sobre los constituyentes del mismo. Otras enzimas, como las beta-amilasas, son abundantes en el endospermo del grano de cebada madura y no se sintetizan en la aleurona ni precisan la presencia de las giberelinas. El aumento de humedad durante la maceración simplemente las activa.

Los sistemas enzimáticos movilizados en la germinación actúan degradando los constituyentes del endospermo. Parte de los productos de hidrólisis se transfieren al germen, contribuyendo al aporte de nutrientes necesarios para el crecimiento de la radícula y plúmula; en las primeras etapas de la germinación, los nutrientes los aportan las propias reservas del germen, localizadas principalmente en el escutelo. Para aumentar la velocidad de síntesis de las enzimas en la aleurona y su difusión al endospermo, se añade ácido giberélico, que se pulveriza sobre el grano macerado hasta niveles de 0,1-0,2 mg/Kg

Los procesos bioquímicos que tienen lugar en el endospermo dan lugar a la transformación del grano de cebada en malta: incremento notable de las actividades enzimáticas que origina hidrólisis parcial del almidón, aumento considerable de azúcares libres (diez veces más en la malta que en la cebada) y solubilización parcial de las proteínas.

2) Secado. La etapa de secado es básica, al detener el proceso de germinación. Esto debe ocurrir cuando la modificación del endospermo y el nivel de actividades enzimáticas han alcanzado niveles óptimos, para que la malta dé lugar a un mosto de calidad adecuada.

A causa del secado, parte de las enzimas se destruyen; por ejemplo, las beta-amilasas sufren una destrucción que puede oscilar entre el 30%, en maltas de color claro, y el 70%, en las de color oscuro. Además, se desnaturalizan y precipitan proteínas no enzimáticas, lo que es esencial para evitar la turbidez posterior en la cerveza.

El color, aroma y estabilidad de la cerveza dependen, en gran parte, de las condiciones en que se efectúa el secado; se producen reacciones complejas entre azúcares y aminoácidos con producción de melanoidinas coloreadas, (Reacción de Maillard) (apartado 8.4.2, página 337). Según el tipo de cerveza que se pretenda conseguir –pálida u oscura–, esta reacción debe controlarse, ajustando adecuadamente las condiciones de proceso.

Para cervezas oscuras se alarga la germinación, el secado se hace más lento y la temperatura final más alta (mayor que 100 °C); de este modo se aumentan los azúcares libres en el grano y las reacciones de pardeamiento.

También en la tostación se producen compuestos que contribuyen al sabor y aroma (ami-

noácidos, productos de su degradación y de los azúcares, sulfuro de dimetilo, etc.).

3) Formación del mosto (Sacarificación). La reacción más importante que tiene lugar es la degradación del almidón de la malta por acción de las enzimas activadas en el malteado; se originan azúcares fermentables, entre los cuales destacan la maltosa, la glucosa y la maltotriosa, y también dextrinas.

Se produce también una degradación de gomas y hemicelulosas de la malta, por acción de las beta-glucanasas; según las condiciones del proceso y la actividad enzimática, el grado de hidrólisis es diverso, influenciando la viscosidad de la cerveza obtenida y la formación de espuma.

El 70-80% de las proteínas de la malta se hidrolizan y solubilizan en el mosto, formándose, en una primera fase, polipéptidos de peso molecular 1.500-5.000. Parte de los mismos son transformados en aminoácidos, por acción de las peptidasas. Esta secuencia de reacciones es importante por influir sobre la rapidez de asimilación del nitrógeno por la levadura. Las proteínas remanentes, sin hidrolizar, contribuyen de forma importante a la capacidad espumante de la cerveza. La reacción de las proteínas con polifenoles presentes en la malta (como antocianos y catequinas) da lugar a compuestos menos solubles, de alto peso molecular, que son una de las causas principales del enturbiamiento de la cerveza fría.

Para prevenir estos enturbiamientos, debidos a la presencia de proteínas poco solubles en soluciones diluidas y frías de alcohol, se usan proteasas comerciales que se añaden al mosto para reforzar la acción de las propias. También se usa un polímero gelatinoso, la polivinil pirrolidona que fija polifenoles y complejos polifenol-proteína.

3.8.2. El pan de centeno (Secale cereale)

Como se ha indicado, el uso principal del centeno en alimentación es la fabricación de pan. El pan de centeno se consume tradicionalmente en Austria, Checoslovaquia, Polonia, Alemania, URSS y países escandinavos; posteriormente se introdujo en Estados Unidos y Canadá. En la República Federal de Alemania, por ejemplo, la tercera parte de la cosecha de centeno (alrededor de 1 millón de toneladas) se destina a panificación. El origen de su consumo en estas áreas radica, probablemente, en que este cereal es capaz de crecer en climas extremados, soportando muy bien el frío y adaptándose a suelos arenosos y de baja fertilidad, en los cuales no podían cultivarse trigo ni otros cereales.

Para panificar se utiliza el grano entero triturado (harina integral) o harinas de diferente grado de extracción. En general, las harinas de centeno se clasifican según su contenido en cenizas; como ocurre con el trigo, cuanto menor es el grado de extracción, menor es el porcentaje de cenizas. Así, en Estados Unidos, se distinguen tres tipos de harinas de centeno: blancas (0,6-0,7% de cenizas), oscuras (2,25-3,00% de cenizas) y medias, que son mezclas de las anteriores (entre 80-87% de extracción).

Los panes de centeno contienen, habitualmente, harina de trigo. En Europa se distinguen cuatro tipos principales: *a)* pan con 100% de harina de centeno y 0,8-1,6% de cenizas; *b)* pan con harina de centeno y de trigo, conteniendo al menos el 50% de la primera; *c)* pan con mezcla de harinas, con al menos el 50% de harina de trigo y 10% de centeno; y *d)* pan de centeno integral.

La harina de centeno posee propiedades y características muy diferentes de las de la harina de trigo; por ejemplo, posee capacidad alta de producción de gas en la fermentación, pero muy poca capacidad de retención del mismo; la capacidad de absorción de agua suele ser muy elevada y las masas son muy poco elásticas.

Las proteínas del centeno no forman gluten, al contrario de lo que ocurre con las del trigo. La causa de que el centeno sea panificable se atribuye a que es rico en hemicelulosas y retiene el gas de la fermentación embolsado en membranas constituídas por un complejo de proteínas, almidón gelatinizado y hemicelulosas; cuando un exceso de amilasas, hidroliza excesivamente el almidón gelatinizado, el centeno pierde en gran parte su calidad panadera. Para mejorarla se añade harina pregelatinizada por cocción y, a veces, gomas vegetales.

La fermentación de la masa panaria de centeno es una fermentación ácida en la que interviene la levadura para producir CO_2 y lactobacilos que acidifican la masa formando ácidos láctico y acético.

El pan de centeno presenta propiedades y características muy distintas de las del trigo. Es muy denso, de textura peculiar, de tono oscuro y con un olor y sabor intensos. El aroma es, probablemente, la causa principal de la alta aceptabilidad del pan de centeno entre los consumidores tradicionales. Otra ventaja importante es su buena conservación.

Las diferencias de composición entre las harinas de centeno y de trigo explican el valor nutritivo distinto de los panes de estos cereales. Las harinas de centeno que se utilizan en panificación son de elevada extracción, como ya se ha indicado, y, por tanto, de menor contenido de almidón y mayor de fibra que las de trigo. Así, el pan de centeno proporciona menos calorías en la dieta (3,13 Kcal/g, frente a 3,56 Kcal/g en el pan de trigo) y es menos digerible.

Las proteínas del centeno son de mayor valor biológico por su contenido más alto de lisina.

Una de las ventajas principales del pan de centeno es su contenido alto en elementos minerales, sobre todo en hierro, calcio y fósforo, así como en vitaminas, principalmente tiamina. El pan de trigo y centeno no precisa enriquecerse con complejos minerales y vitamínicos.

Estas cualidades dietéticas, sobre todo su menor contenido en calorías, hacen que el pan de centeno se esté introduciendo en algunos países, entre ellos España, como pan especial.

RESUMEN

1. Los cereales son alimentos ricos en calorías, cuyo principal componente es el almidón y son los alimentos de mayor producción mundial (unos 1.700 millones de toneladas) y la base de la alimentación de la mayor parte de la humanidad. Su aportación proteica es media-baja, pero importante, aunque son proteínas de baja calidad pobres en lisina.

2. La harina de trigo es única por su calidad para la panificación, lo que se debe a proteínas elásticas que forman parte del gluten. En la panificación intervienen diversas enzimas que, en las fábricas con proceso en cadena, hay que regular.

3. En la molienda del trigo y en la del arroz, se obtienen subproductos que contienen valiosas proporciones de proteínas y vitaminas; de ello resulta que el arroz y la harina de color blanco (no integral) son deficientes en algunos nutrientes esenciales que se pierden en los subproductos mal aprovechados. Las tecnologías para la buena utilización de estos residuos es muy importante para la alimentación de la humanidad.

4. El maíz, es la base de la alimentación para muchos pueblos americanos y la materia prima industrial para obtener almidón; el almidón, natural o modificado químicamente, se usa en grandes cantidades como ingrediente de muchos alimentos preparados. El aceite de germen de maíz es un subproducto importante. La fabricación de jarabes de glucosa, por hidrólisis, es otra importante aplicación industrial del almidón.

5. La cebada es la materia prima para la fabricación de la cerveza; el proceso para obtener un mosto azucarado, que sirve para la fermentación alcohólica por levadura, a partir de la cebada, se basa en el malteado y en la hidrólisis del almidón; el primero consiste en la movilización de la síntesis de amilasas en el grano para formar la malta y en una segunda fase, estas amilasas hidrolizan el almidón del grano formando azúcares para la fermentación alcohólica.

4

QUÍMICA Y BIOQUÍMICA DE LAS HORTALIZAS

Las hortalizas son un conjunto muy heterogéneo y extenso de alimentos, cuyo estudio detallado estaría fuera de lugar, que se elaboran por la industria alimentaria en formas diversas (conservas enlatadas, congelados, deshidratados, fermentados, etc.).

Grupos diversos de hortalizas presentan problemas comunes en estos procesos industriales; en este capítulo trataremos de ellos desde el punto de vista químico y bioquímico.

Su valor nutritivo es muy diverso y también será objeto de este capítulo.

4.1. Consideraciones generales

La denominación de hortalizas comprende un amplio y diverso grupo de alimentos de origen vegetal, de difícil definición. Comunmente, se engloban en esta denominación todos los productos vegetales que no son frutas, cereales o frutos secos.

Botánicamente es un grupo complejo en el que se encuentran representadas familias muy diferentes así como distintas partes de las plantas: frutos, hojas, yemas, tubérculos, raíces y bulbos. El único grupo homogéneo, desde el punto de vista botánico, son las legumbres que abarcan los frutos de plantas de la familia de las leguminosas y se presentan al consumo de formas diferentes: vainas (judías verdes) y granos frescos (guisantes) o secos (alubias, lentejas y garbanzos). Otras semillas, de composición y uso diferentes de las anteriores, como la soja y el cacahuete, no serán tratadas en este capítulo.

En él se estudian las características y transformaciones de interés químico de las hortalizas más importantes, por la extensión de su cultivo y producción, por su presencia en la dieta normal o por el interés de sus componentes. Su clasificación botánica se da en el Cuadro 4.1.

Estas hortalizas se encuentran en el mercado como tales o industrializadas, en forma de conservas esterilizadas por calor, congeladas, deshidratadas o como encurtidos (por fermentación láctica). Las legumbres secas sólo se industrializan en forma de conservas; la cebolla y la col como productos deshidratados o como encurtidos, y los pepinos exclusivamente como encurtidos. Son importantes los concentrados y salsas de tomate en conserva, las conservas de platos preparados a base de legumbres y diferentes congelados.

Esquemáticamente, los procesos de elaboración industrial de las hortalizas, cuyas operaciones modifican sus características químicas y bioquímicas, son las siguientes:

1) Esterilización por calor: limpieza, pelado, cortado y escaldado (para inactivar enzimas que puedan producir alteraciones durante el proceso); llenado en botes de vidrio, hojalata, aluminio, etc., y esterilización en autoclave. El escaldado puede hacerse por inmersión en agua caliente o por tratamiento con vapor.
2) En el proceso de congelación, después de las operaciones preliminares y del escaldado, los productos se congelan a –30 o –40 °C, mediante placas enfriadas con nitrógeno líquido, por aire frío, o por inmersión en nitrógeno líquido; el almacenamiento se hace en cámaras a –18 o –20 °C.
3) En los productos deshidratados, la eliminación del agua se realiza en cámaras con corriente de aire caliente, por atomización (spray-dryer) en que un rotor nebuliza el producto líquido o en suspensión, que es arrastrado y secado por una corriente de aire caliente; en tambores rotatorios calentados por vapor; por liofilización (freeze-drying) en que el alimento congelado se somete a un vacío muy alto, con lo que el hielo sublima y el calor de sublimación se aporta mediante placas calefactoras sin sobrepasar la temperatura de congelación.
4) La fabricación de encurtidos se basa en la fermentación de los azúcares de los vegetales, mediante bacilos productores de ácido láctico. Los vegetales se sumergen en una salmuera que se siembra con los microorganismos seleccionados, y el ácido láctico producido impide el desarrollo de otros microorganismos perjudiciales; la fermentación bien llevada desarrolla los sabores, aromas y textura típicos de cada encurtido.

CUADRO 4.1. Clasificación botánica de algunas hortalizas.

Hortaliza	Parte de la planta	Denominación botánica
Alcachofa	inflorescencia	Cynara scolymus Pers.
Alubia	frutos (semillas)	Phaseolus vulgaris L.
Cebolla	bulbo	Allium cepa L.
Col	hojas	Brassica oleracea L.
Espárrago	yema	Asparagus officinalis L.
Espinaca	hojas	Spinacia oleracea L.
Garbanzo	frutos (semillas)	Cicer arietinum
Guisante	frutos (semillas)	Pisum sativum L.
Haba	frutos (semillas)	Vicia faba L.
Judía verde	frutos (vainas)	Phaseolus vulgaris L.
Lenteja	frutos (semillas)	Lens culinaria
Patata	tubérculo	Solanum tuberosum
Pepino	fruto	Cucumis sativus L.
Pimiento	fruto	Capsicum annuum (var. grossum)
Remolacha	raíz	Beta vulgaris L.
Tomate	fruto	Licopersicum esculentum L.
Zanahoria	raíz	Daucus carota L.

En todos estos procesos, los alimentos sufren alteraciones beneficiosas o perjudiciales. En la limpieza, pelado y cortado, se producen pérdidas de nutrientes y pueden comenzar reacciones enzimáticas y procesos oxidativos que exijan cuidados especiales.

El escaldado con agua caliente produce pérdidas de nutrientes hidrosolubles, sobre todo de vitaminas y minerales esenciales.

En la esterilización térmica se pierden vitaminas termolábiles y se alteran colorantes, se desnaturalizan proteínas, se gelatiniza el almidón, y hay grandes cambios de textura.

En el almacenamiento de los alimentos enlatados, se producen reacciones de pardeamiento entre azúcares y aminoácidos que estudiaremos más adelante (reacciones de Maillard) (apartado 8.4.2, página 337).

Los alimentos congelados son muy estables si en el almacenamiento se mantiene la temperatura correcta (–18 o –20 °C). No obstante, algunas enzimas mantienen una débil actividad a temperaturas muy bajas y pueden producirse algunas oxidaciones de la fracción grasa, con aparición de sabores extraños y alteraciones del color.

Los procesos de deshidratación por aire caliente, con cilindros rotatorios calientes o con atomizadores, causan alteraciones importantes en los componentes de los alimentos: pérdidas de vitaminas, oxidaciones, pardeamientos, desnaturalización de proteínas, etc. En cambio, la deshidratación por liofilización mantiene las características naturales de los alimentos vegetales.

Ahora bien, en el almacenamiento, los alimentos deshidratados se alteran mucho por procesos oxidativos, por causa de su porosidad que supone gran superficie de contacto con el aire; algunos se envasan al vacío o en atmósfera de nitrógeno.

La tendencia actual es elaborar las hortalizas con el menor tratamiento posible (envasado en condiciones higiénicas extremadas, refrigeración, a veces un ligero escaldado, etc.); esto exige un gran conocimiento de las condiciones de estabilidad, una tecnología avanzada en las formas de envasado y de los materiales de envase y un profundo conocimiento de la composición óptima de la atmósfera en el interior del envase y de los intercambios gaseosos con el exterior, además de un control microbiológico severo y una higiene rigurosa.

CUADRO 4.2. Procesos de elaboración más usuales de las hortalizas.

Alcachofa	Enlatado; congelación
Alubia	Enlatado
Cebolla	Deshidratación; encurtido
Col	Encurtido
Espárrago	Enlatado; congelación
Espinaca	Congelación; enlatado; deshidratación
Garbanzo	Enlatado
Guisante	Enlatado; congelación
Haba	Congelación
Judía verde	Enlatado; congelación
Lenteja	Enlatado
Patata	Deshidratación (puré)
Pepino	Encurtido
Pimiento	Enlatado
Remolacha	Enlatado
Tomate	Enlatado (enteros, puré, zumo)
Zanahoria	Enlatado

Por su naturaleza, por el uso o por razones económicas, cada uno de los vegetales se elabora en la industria según uno o varios de estos procesos, los más comunes se ven en el Cuadro 4.2.

4.2. Componentes principales de las hortalizas

La composición química de las hortalizas (Cuadro 4.3) es variable de unas especies a otras. Sin embargo, como grupo, cabe hacer algunas consideraciones generales.

La humedad o contenido en agua es, normalmente, alta, oscilando, por lo general, entre el 75 y el 95%, con excepción de las legumbres secas, en las que la proporción de agua es sólo del orden del 10%; durante la cocción este valor se eleva hasta aproximadamente el 70%, en las condiciones normales de consumo.

CUADRO 4.3a. Composición de hortalizas (en 100 g de producto comestible).

	Agua (g)	Hidratos de carbono		Proteínas (g)
		Total (g)	Fibra (g)	
Alcachofas	82,5 (79,6-83,7)	12,2 (10,0-16,0)	1,5 (0,74-2,3)	2,4 (1,8-3,0)
Alubias crudas Alubias cocidas	10,9 69,0	61,3 21,2	4,3 1,5	22,3 7,8
Cebolla	87,6 (86,0-89,0)	9,6 (9,4-10,0)	0,76 (0,71-0,80)	1,3 (1,0-1,4)
Col	92,1 (91,0-93,0)	4,2 (3,5-4,3)	1,5 (1,0-1,7)	1,4 (1,2-1,5)
Espárragos	93,6 (93,0-94,0)	2,9 (2,0-3,2)	0,7 (0,63-1,2)	1,9 (1,5-2,2)
Espinacas	92,7 (88,9-93,3)	2,4 (0,50-2,7)	0,64 (0,50-0,80)	2,5 (2,0-3,0)
Garbanzos	10,7	61,0	5,0	20,5
Guisantes	76,0 (74,3-77,7)	13,9 (12,0-15,5)	1,9 (1,5-2,2)	6,7 (6,0-7,2)
Habas	72 (64-89)	17,8	0,6-0,9	2,9-4,1
Judías verdes	90,4 (88,9-91,5)	5,0 (2,9-6,4)	1,4 (0,87-2,0)	2,2 (2,0-3,0)
Lentejas crudas Lentejas cocidas	11,1 72,0	60,1 19,3	3,9 1,2	24,7 7,8
Patata	77,5 (63,2-86,9)	19,4 (13,3-30,5)	0,6 (0,17-3,48)	2,0 (0,7-4,6)
Pepino	96,8 (96,1-97,3)	1,3 (1,0-2,2)	0,50 (0,30-0,60)	0,60 (0,50-0,80)
Pimiento	91,0 (87,0-93,0)	4,7 (3,3-8,0)	2,2	1,2 (0,70-1,9)
Remolacha roja	88,8 (82,9-91,7)	7,6 (6,8-8,7)	1,0 (0,90-1,1)	1,5 (1,1-2,0)
Tomate	94,2 (93,4-95,2)	3,3 (1,9-4,0)	0,75 (0,60-0,84)	0,95 (0,69-1,0)
Zanahoria	89,7 (88,1-91,9)	7,3 (5,8-8,2)	1,0 (0,6-1,3)	1,0 (0,7-1,2)

Nota: Los datos aislados son valores medios. Entre paréntesis se da el intervalo de valores extremos encontrados.

CUADRO 4.3b.

	Lípidos (g)	Vitamina A[1] (mg)	Vitamina K (mg)	Vitamina C (mg)
Alcachofas	0,12 (0,08-0,20)	0,05		8 (5-11)
Alubias crudas Alubias cocidas	1,6 0,6	0 0		— 0
Cebolla	0,25 (0,10-0,40)	0,01	0,25	9 (6-10)
Col	0,20 (0,10-0,20)	0,04		46 (30-60)
Espárragos	0,14 (0,10-0,20)	0,27	0,35	21 (5-33)
Espinacas	0,41 (0,20-0,41)	2,43		47 (20-70)
Garbanzos	4,8	0,02		—
Guisantes	0,50 (0,40-0,50)	1,92		26 (15-31)
Habas	0,1-1,9	0,07		30 (15-37)
Judías verdes	0,26 (0,20-0,40)	0,18		20 (10-30)
Lentejas crudas Lentejas cocidas	1,1 trazas	0,02 0,01		— 0
Patata	0,1 (0,02-0,96)	trazas		20 (8-64)
Pepino	0,20 (0,05-0,30)	0,07		11
Pimiento	0,33 (0,20-0,60)	verdes 0,17 rojos 1,33		verdes 128 rojos 204
Remolacha roja	0,1 (0,10-0,20)	0,01		10 (8-13)
Tomate	0,21 (0,20-0,30)	0,27		24 (20-29)
Zanahoria	0,2 (0,1-0,3)	3,30		6 (5-8)

[1] Incluye equivalente en actividad de carotenoides.

Excluida el agua, los hidratos de carbono son los componentes mayoritarios, ya que suponen el 35-85% del residuo seco. Predominan los polisacáridos y, como consecuencia, el sabor no es dulce y la textura es firme, por la rigidez estructural que les confieren la celulosa, las hemicelulosas y las pectinas de las paredes celulares y, en algunos casos, también un alto contenido en almidón.

El contenido en fibra es alto; la fibra es un factor negativo en la calidad de algunas hortalizas (espárragos, judías verdes, etc.) pero es importante en la dieta para el volumen del bolo intestinal.

CUADRO 4.3c.

	Tiamina mg	Riboflavina mg	Hierro mg
Alcachofas	0,14 (0,08-0,18)	0,05 (0,01-0,17)	0,2-1,0
Alubias crudas Alubias cocidas	0,64 0,14	0,22 0,07	7,8 2,7
Cebolla	0,033 (0,03-0,04)	0,04 (0,02-0,04)	0,5 (0,2-0,5)
Col	0,048 (0,032-0,06)	0,05 (0,03-0,21)	0,5-1,9
Espárragos	0,11 (0,025-0,20)	0,20 (0,08-0,3)	1,0 (0,5-2,0)
Espinacas	0,086 (0,05-0,14)	0,20 (0,08-0,24)	3,1 (0,8-4,5)
Garbanzos	0,31	0,15	6,9
Guisantes	0,28 (0,15-0,50)	0,14 (0,06-0,14)	1,9 (1,2-3,6)
Habas	0,28 (0,28-0,36)	0,17 (0,04-0,24)	2,2 (1,0-3,0)
Judías verdes	0,073 (0,06-0,14)	0,11 (0,05-0,14)	0,8 (0,5-3,2)
Lentejas crudas Lentejas cocidas	0,37 0,07	0,22 0,06	6,8 2,1
Patata	0,10 (0,04-0,16)	0,04 (0,02-0,04)	0,6 (0,5-1,2)
Pepino	0,018 (0,005-0,030)	0,04 (0,02-0,11)	0,3-0,8
Pimiento	0,06 (0,04-0,09)	0,08 (0,02-0,18)	(0,7-1,5)
Remolacha roja	0,022 (0,020-0,025)	0,05 (0,01-0,06)	0,7 (0,4-2,8)
Tomate	0,057 (0,016-0,080)	0,04 (0,02-0,12)	0,5 (0,4-1,2)
Zanahoria	0,067 (0,05-0,08)	0,05 (0,03-0,05)	0,7 (0,2-1,2)

Las hortalizas, con la importante excepción de las legumbres, tienen una escasa proporción de proteínas (2,5% o menor). En las semillas de las leguminosas, más del 20% del residuo seco son proteínas. Una leguminosa oleaginosa, no tratada en este capítulo –la soja–, constituye hoy la más importante fuente de proteína vegetal.

En las hortalizas hay aminoácidos libres que, en algunos casos, son abundantes. Por ejemplo, en la patata, más de la mitad del N corresponde a compuestos nitrogenados no proteicos. Algunos de éstos son aminoácidos insólitos. En la Figura 4.1 vemos algunos curiosos ejemplos.

El contenido en lípidos de las hortalizas es bajo, oscilando normalmente entre 0,1 y 0,3%, y de escasa importancia. En las legumbres, la proporción es sólo ligeramente superior (0,2-0,5%); pero su presencia es importante, ya que son el sustrato de reacciones de oxidación que dan lugar a la alteración del sabor.

El color verde de algunas hortalizas, comunmente conocidas con el nombre de verduras, se debe a un solo compuesto –la clorofila–, mientras que de los colores rojo, amarillo o anaranjado son responsables un amplio grupo de compuestos, principalmente carotenoides, antocianos y flavonoides. Algunos derivados fenólicos intervienen en reacciones de pardeamiento, que se producen durante las transformaciones industriales y en el almacenamiento (apartado 8.4.1, página 336).

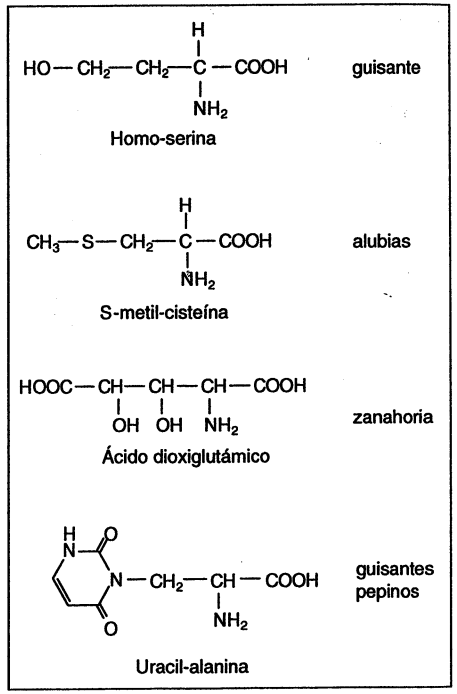


FIGURA 4.1. Algunos aminoácidos encontrados en hortalizas.

Desde el punto de vista nutritivo, las hortalizas destacan por su riqueza en vitaminas C y A. Esta última se encuentra en gran parte como provitamina A (carotenoides con uno o dos ciclos terminales de beta-ionona) (Figura 6.8). El contenido en vitaminas del complejo B, principalmente tiamina y riboflavina, es considerable en las legumbres, siendo este grupo de hortalizas, junto con las carnes, pescados y cereales, una importante fuente de estas vitaminas en la dieta humana (Cuadro 4.3).

El contenido en ácidos orgánicos y en sustancias minerales es escaso o medio; los contenidos del hierro en las legumbres, son del orden de 7 a 8 mg por 100 g de producto.

En algunas hortalizas, por ejemplo en las cebollas y en la col, son muy importantes los compuestos volátiles responsables de los aromas característicos; los modernos métodos instrumentales han permitido conocer bien su composición.

4.3. Hidratos de carbono en las hortalizas; aspectos importantes relacionados con su elaboración industrial

Los componentes de los hidratos de carbono de las hortalizas varían mucho de unas a otras y, más aún, los problemas tecnológicos que producen. En este apartado vamos a considerar los casos más importantes y ejemplares.

4.3.1. Legumbres

Los principales hidratos de carbono de las legumbres son el almidón y la sacarosa. Como componentes de las paredes celulares se encuentran también los polisacáridos celulosa, hemicelulosa y pectina que, junto con el almidón, confieren a las legumbres sus características de textura. Además del disacárido sacarosa, que constituye el 95% de los azúcares del guisante, se encuentran, en pequeña proporción, monosacáridos –glucosa, fructosa y galactosa– y oligosacáridos –rafinosa y estaquiosa– (Figura 4.3). Los hidratos de carbono tienen un especial interés tecnológico en la elaboración de los guisantes.

El proceso de maduración de los guisantes es de gran interés para su industrialización. En la última fase de crecimiento del grano se produce un endurecimiento y una disminución del sabor dulce característico, que supone una pérdida de calidad importante; este proceso es rápido, lo que obliga a ejercer un control frecuente para realizar la recolección en el momento más conveniente, ya que, a medida que el grano crece (aspecto cuantitativo de signo positivo), la aceptación del producto disminuye (aspecto cualitativo de signo negativo). Para determinar el "tiempo óptimo de recolección", se mide la resistencia de los guisantes a la trituración por fuerzas de cizallamiento, mediante aparatos normalizados denominados "tenderómetros" o "maturómetros", con los que se puede seguir el proceso de aumento de firmeza (dureza) del guisante, durante el proceso de maduración. Este aumento tiene lugar paralelamente a la disminución de la calidad sensorial del producto (los granos se hacen más duros y "harinosos" y su sabor es menos dulce) y al aumento del rendimiento en peso por unidad de superficie cultivada (por aumento del tamaño de los granos). Al fijar el tiempo óptimo de recolección se pretende obtener el máximo rendimiento en granos con la mínima pérdida de calidad (Figura 4.2).

El proceso antes descrito se produce, fundamentalmente, como consecuencia de la transformación de azúcares en almidón que tiene lugar durante la maduración del guisante. El contenido en azúcares aumenta, en las primeras

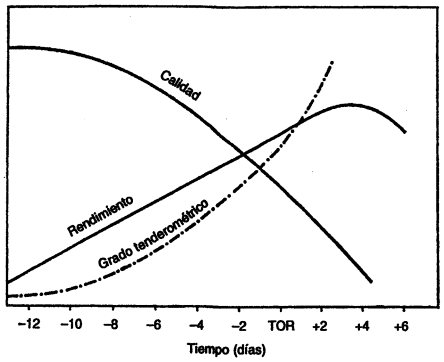


FIGURA 4.2. Esquema de la evolución de la calidad y del rendimiento de guisantes durante la maduración (TOR = tiempo óptimo de recolección).

fases del desarrollo del grano, llegando a valores del orden del 9% sobre el peso total. A continuación se inicia un claro descenso del contenido en sacarosa, que baja hasta el 2% o menos, en guisantes muy maduros, y un aumento de la concentración de almidón, que llega a valores del orden del 15%.

El proceso de maduración y, por tanto, el endurecimiento de los guisantes continúa, después de separados de la planta, durante el transporte y almacenamiento, por lo que se procura que estas operaciones se realicen en el mínimo tiempo posible. El transporte de guisantes, en grano, desde el campo a la fábrica tiene importantes ventajas económicas; sin embargo, en estas condiciones, la maduración avanza más rápidamente (los guisantes se endurecen en el curso de unas horas) y puede producirse la rotura de los granos, lo que supone pérdidas de rendimiento y calidad. Una solución práctica es el transporte de granos en soluciones salinas isotónicas refrigeradas, con lo que se evitan estos problemas y se facilita el transporte a grandes distancias.

De acuerdo con la transformación química que tiene lugar durante el proceso de maduración, el grado de madurez y, por consiguiente, la calidad de los guisantes se pueden determinar midiendo la proporción de azúcares o de almidón; sin embargo, en la práctica se elige la proporción de sólidos insolubles en alcohol (SIA) como índice de madurez, por su fácil ejecución, su escasa variabilidad con el tipo y variedad de guisante y su aumento lineal con la maduración. La determinación de este índice, de naturaleza empírica, comprende la maceración en caliente del producto triturado, en alcohol etílico del 80%, y el filtrado, secado al vacío, y pesado del residuo. Se entiende que este residuo está constituido, además de por almidón, por otros polisacáridos, proteínas y otras sustancias insolubles en alcohol en las citadas condiciones. Los valores de SIA de guisantes oscilan, aproximadamente, entre 11 y 17% para guisantes de calidad industrial: los de 11-13% son muy tiernos y dulces, y los de 17% o más, de textura firme y harinosa y de escaso sabor.

Procesos similares de maduración tienen lugar en otras legumbres y granos: habas, judías verdes, etc. En ellos, también el SIA es un índice del grado de madurez y guarda relación con la textura y el sabor del alimento; su utilización y valor práctico, sin embrago, no están tan claros como en el caso del guisante. En las judías verdes, mientras que en los granos se produce la transformación azúcar-almidón, en las vainas tiene lugar una hidrólisis del almidón.

Los hidratos de carbono son responsables, en algunos aspectos, de la calidad de las legumbres secas –alubias, garbanzos y lentejas–, aunque su fundamento químico no está bien estudiado. El comportamiento en la cocción, depende de las características del almidón, que determinará el grado de hinchamiento del grano por absorción de agua y la textura del producto cocido (harinosa o suave y mantecosa); también de los componentes de las paredes celulares, especialmente de las pectinas, que condicionan la elasticidad y, por tanto, la resistencia de la piel a la rotura. En la industria de conservas se regulan, de forma empírica, las operaciones de remojado, escaldado y esterilización, de manera que no se produzcan defectos derivados de este comportamiento, como son la rotura de granos, la excesiva dureza del grano cocido o la salida de almidón al líquido de cobertura, que puede incluso llegar a gelificar. Así, la presencia de sales de calcio y magnesio, en el agua de remojado y de cocción, aumenta la dureza de la piel, debido a la formación de pectatos de estos cationes, que confieren rigidez a las paredes celulares; para disminuir la dureza de la piel se recomienda usar aguas blandas (de bajo contenido en Ca^{++}) o añadir sustancias complejantes, como polifosfatos. La ausencia de sales alcalinotérreas puede provocar el fenómeno contrario: la rotura de los granos y el consiguiente enturbiamiento del líquido por fragilidad de la piel. En el caso contrario, la clásica técnica ordinaria de utilizar bicarbonato sódico en el remojado de los garbanzos, para conseguir un producto cocido tierno, responde a un fenómeno del mismo tipo; en este caso, la presencia de iones Na^{+} y el alto pH inhiben la formación de pectato cálcico.

Una limitación importante al consumo de legumbres en la alimentación humana viene impuesta por su propiedad de causar flatulencia (producción de gran cantidad de gases en el intestino). Esto se debe a dos oligosacáridos, la rafinosa y la estaquiosa que pasan, sin hidrolizarse, por el tubo digestivo hasta el intestino grueso, con lo que la actuación de la flora intestinal da lugar a la formación de gases (Figura 4.3).

4.3.2. Tomate

El tomate se elabora principalmente, en la industria de alimentos, como frutos enteros pelados y enlatados, triturados y concentrados o como zumo.

Cuantitativamente, los hidratos de carbono más importantes en el tomate son los azúcares, que constituyen el 50-70% aproximadamente de los sólidos totales y la casi totalidad de los sólidos solubles. Los monosacáridos glucosa y fructosa son los principales componentes, no encontrándose sacarosa.

Para la fabricación de concentrados de tomate, la proporción de sólidos solubles, expresados como grados Brix (apartado 6.2.4, página 235), es un factor importante, ya que determina el rendimiento industrial de la materia prima. Por ejemplo, para obtener un "doble concentrado" de 28-30° Brix se necesita concentrar siete veces un zumo de 4° Brix iniciales y menos de cinco veces un zumo de 6° Brix. Las variedades de tomate utilizadas para esta fabricación están, normalmente, más cerca de este último valor.

Las pectinas, aunque presentes en pequeñas proporciones, son de gran interés tecnológico, ya que constituyen uno de los principales factores responsables de la textura de los tomates enlatados y de la viscosidad o consistencia de los zumos concentrados. Se encuentran localizadas, preferentemente, en las paredes celulares y sobre ellas pueden actuar las enzimas pectolíticas, también presentes en el fruto, provocando su hidrólisis progresiva (protopectina-pectina soluble-ácido galacturónico) (apartado 6.3, página 237) que se traduce en una pérdida de textura o ablandamiento del fruto.

Al triturar los tomates para obtener zumo natural o concentrado, estas enzimas pécticas actúan rápidamente hidrolizando las pectinas y disminuyendo la consistencia. En la industria, cuando se desean productos de alta consistencia, se tritura en caliente, a 85-90 °C ("Hot break"), con lo que se consigue inactivar los enzimas y retener pectinas de cadena larga. Cuando la variedad de tomate es rica en pectinas, puede interesar lo contrario: triturar en frío ("Cold break") y permitir un cierto grado de hidrólisis, con lo que se disminuye la alta viscosidad original del zumo y se favorece el proceso de concentración.

4.3.3. Patata

La patata se elabora en la industria de alimentos principalmente como patatas fritas o puré deshidratado y, en menor escala, en conservas de tubérculos de pequeño tamaño.

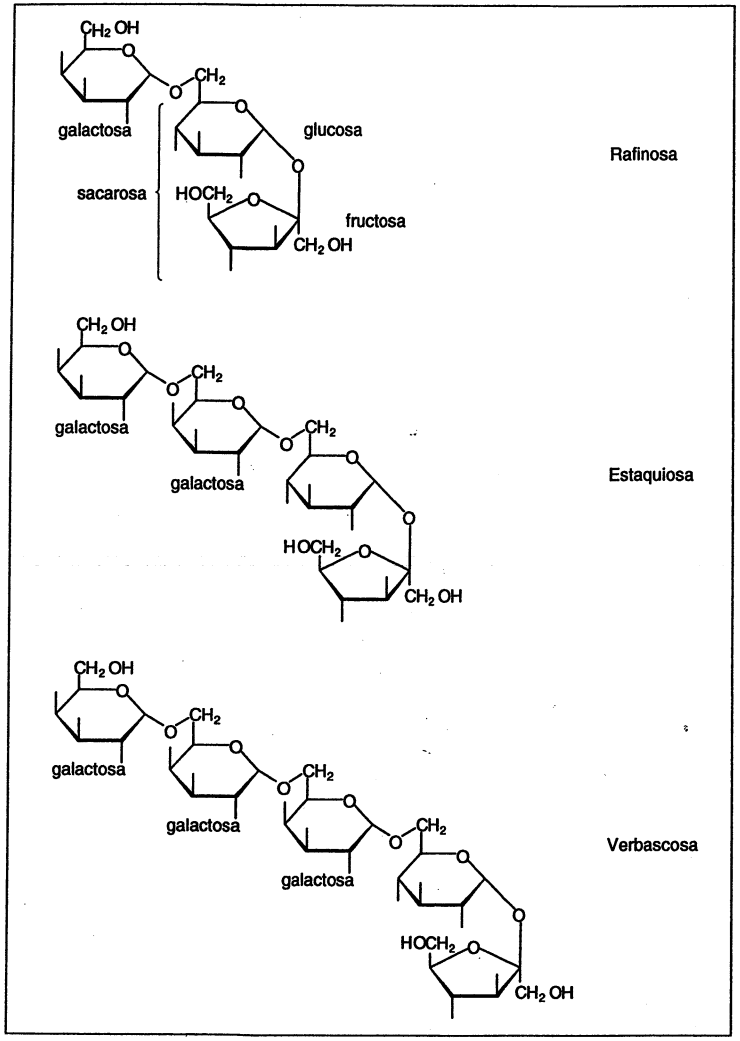


Figura 4.3. Oligosacáridos de leguminosas.

El componente más importante de la patata es el almidón. Entre el 65% y el 80% del peso seco de la patata es almidón (la patata contiene, por término medio, 22% de sólidos, oscilando según variedades y grado de madurez entre 13% y 37%).

El almidón de patata es rico en amilopectina. Los gránulos son de forma muy característica y tienen dimensiones considerables (media de 60 x 100 micras), por lo que son perfectamente identificables al microscopio.

Cuando las patatas se calientan en agua, a temperaturas de 60-70 °C, el almidón se gelatiniza y el agua penetra en los gránulos que se hinchan considerablemente. Si el contenido en almidón de las células es alto, éstas se redondean y se separan unas de otras, dando a la patata cocida una textura granulosa; si el hinchamiento es excesivo, se produce la desintegración del tejido; la salida de almidón gelatinizado, por excesiva rotura de células, da lugar a una textura viscosa de la patata. En variedades de patata con bajo contenido de almidón, no se produce separación de células ni desintegración al calentar y la textura de la patata cocida es firme y fina.

El contenido en almidón y la proporción de sólidos totales (materia seca) de la patata, están relacionados con su densidad. Esta relación permite utilizar la medida de densidad (método sencillo y no destructivo de la muestra) para evaluar la riqueza en sólidos. Esta riqueza es importante, por su relación con la textura de la patata cocida y porque condiciona la calidad de la patata para industrializar; así, para la fabricación de conservas esterilizadas, en envases de hojalata o vidrio, se requieren tubérculos de baja riqueza en sólidos totales y almidón y, por tanto, de baja densidad, mientras que las patatas fritas obtenidas a partír de tubérculos de alta densidad son más crujientes y absorben menos aceite en la fritura.

El almidón se puede extraer económicamente de la patata para su uso en las industrias textil, papelera y de alimentos, entre otras (apartado 3.7, página 113).

Las patatas no contienen, normalmente, azúcares. Su presencia puede considerarse como una anomalía, debida a la variedad o a la temperatura de almacenamiento. Efectivamente, cuando las patatas se almacenan a temperaturas inferiores a 10 °C, con el fin de conservarlas mejor y que no se produzca la germinación, se detecta la formación de azúcares (sacarosa, glucosa y fructosa) que dan sabor dulce y mala textura a los tubérculos; además, las patatas que contienen azúcares no son adecuadas para deshidratar ni para fabricar patatas fritas, debido a la formación de una coloración amarillenta-parda.

Los azúcares acumulados por efecto de la conservación frigorífica durante varias semanas, pueden llegar a concentraciones del 3 al 10%, según variedades, y desaparecen almacenando las patatas a temperatura ambiente (20 a 25 °C) durante dos o tres semanas, por conversión a almidón y por consumo en la respiración de los tubérculos. Cabe, por tanto, la posibilidad de almacenar las patatas en cámaras frigoríficas durante varios meses y eliminar los azúcares acumulados en este período, manteniéndolas unas semanas a temperatura ambiente, antes de su utilización industrial.

4.3.4. Cebollas

El principal componente de las cebollas es el agua; para obtener cebolla deshidratada, pequeñas variaciones en la proporción de agua, influyen mucho en el rendimiento industrial de producto seco.

El contenido en sólidos (materia seca) de las cebollas es variable y oscila entre el 5 y el 20%. Los principales componentes de los sólidos son los azúcares, que confieren al producto su sabor (junto con los aromas volátiles, que se tratarán más adelante). Efectivamente, uno de los principales factores a considerar, para juzgar las cebollas como materia prima para deshidratar, es su contenido en sólidos solubles, que se determina por medida de los grados Brix (ver apartado 6.2.4, página 235). Las variedades comunes en España tienen aproximadamente de 5 a 8° Brix, lo que supone un bajo rendimiento en la deshidratación; para la fabricación de cebolla deshidratada son aconsejables las variedades con alto contenido en azúcares (15 a 20° Brix).

La cebolla también se elabora como encurtido (apartado 4.3.7, página 142).

4.3.5. Alcachofas

Un aspecto notable de la composición de la alcachofa es su alta proporción de material fi-

broso, principalmente constituido por celulosa. En las fábricas de conservas, para la preparación de corazones de alcachofa enlatados, se separa de la materia prima recibida del campo un 75% de residuos, constituidos principalmente por la brácteas externas de naturaleza fibrosa, que se destinan a la alimentación del ganado.

Curiosamente, el hidrato de carbono de reserva de esta especie no es el almidón, sino la inulina. Es éste un polisacárido constituido esencialmente por unidades de fructosa, aunque por hidrólisis se obtiene, además de este monosacárido, una pequeña proporción de glucosa (5 a 6%). Sus moléculas las forman cadenas de fructosa, unidas por enlaces 1-2 y probablemente terminadas con una molécula de glucosa (Figura 4.4).

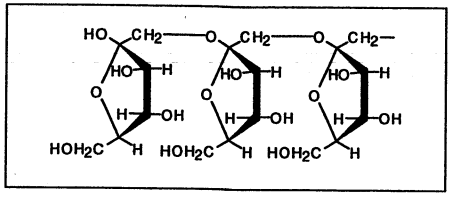


FIGURA 4.4. Cadena de unidades de fructosa unidas en posición beta-1,2 en la inulina.

4.3.6. Espárragos

También en los espárragos (yemas o brotes de la planta Asparagus officinalis) es importante la fibra, aunque en este caso no es por alta concentración (valores del orden del 0,7%), sino por su especial disposición de los tejidos, que incide en la calidad.

Las fibras se extienden a lo largo del turión, siendo más abundantes en la base del mismo y prácticamente inexistentes en la zona de la yema terminal. Estructuralmente, son haces de células alargadas de tejido fibrovascular, constituidas por una matriz celulósica, con incrustaciones de lignina, que es la que confiere alta resistencia mecánica a las fibras.

Durante la maduración, tiene lugar un proceso de lignificación que endurece el turión y aumenta su resistencia al corte, disminuyendo, por tanto, su aceptación organoléptica. Este proceso se puede medir con el fibrómetro de Wilder (aparato sencillo que mide la resistencia del espárrago al corte transversal por un hilo de acero, unido a una pieza de 3 libras de peso) o con otros tipos de texturómetros.

El aumento de fibrosidad se produce también en el espárrago recolectado, separado de la planta, y es detectable a las pocas horas de almacenamiento, por lo que no debe retrasarse su entrada en el proceso de fabricación después de la recolección. Para retardar este cambio, la industria de conservas prealmacena los espárragos a bajas temperaturas (0-5 °C) y con una humedad relativa alta (> 95%); también es favorable la presencia de concentraciones altas de CO_2 en la atmósfera que rodea al producto, ya que así se retarda el proceso de maduración que provoca el aumento de fibrosidad; un método fácil de conseguirlo es acondicionar los espárragos en bolsas de plástico (atmósfera confinada), en cuyo interior la proporción de CO_2 se eleva como consecuencia de la respiración del producto.

4.3.7. Fermentación láctica de los azúcares del pepino, de la col y de otras hortalizas

El contenido en materia seca de los pepinos y de la col es bajo, del orden del 5%, y el de hidratos de carbono, en su mayoría azúcares, no llega al 4%. El interés se centra en la posibilidad, ampliamente aprovechada por la industria, de someterlos a una fermentación controlada y obtener un producto comercial de gran aceptación. Los pepinos –y otras hortalizas, como coles, cebollas, zanahorias, etc.– sumergidos en una solución salina (salmuera), en determinadas condiciones, sufren una fermentación láctica de sus azúcares, en la que el proceso fundamental es la conversión de la glucosa en ácido láctico, por acción de bacterias lácticas. Veamos como ejemplo, el proceso de fermentación del pepino.

Para la fabricación industrial de encurtidos de pepinillos se utilizan pepinos de tamaño pequeño, rectos (no curvados), de piel color verde uniforme y de textura firme. Una vez convenientemente lavados, seleccionados y calibrados, se acondicionan en tinas o grandes recipientes conteniendo una salmuera, que puede ser del 7 o del 10% de cloruro sódico, en donde se produce la fermentación que puede iniciarse, espontáneamente, por las bacterias que normalmente acompañan al producto o puede inducirse por adición de cultivos de cepas seleccionadas de bacterias lácticas.

Durante la fermentación hay un gran desarrollo de levadura y de bacterias productoras de ácido láctico (Leuconostoc mesenteroides y Lactobacillus plantarum) y de gases (Aerobacter aerogenes).

El pH disminuye rápidamente, debido a la producción de ácido láctico. Al cabo de seis a siete días, el pH en la salmuera ha bajado desde 7,0-7,3 hasta 4,5-5,0. El ácido producido por las bacterias, y la sal, cuya concentración en la salmuera se regula periódicamente, se encargan de seleccionar los microorganismos adecuados para la fermentación láctica. Las levaduras que empiezan a desarrollarse forman una capa sobrenadante que hay que eliminar.

Durante los tres o cuatro días que siguen a la primera semana, todavía se observa un predominio de micrococos (Leuconostoc mesenteroides) sobre los lactobacilos (Lac. plantarum) y el crecimiento de levaduras es casi nulo.

La acidez sigue aumentando y el pH disminuye hasta 3,8. Los pepinillos siguen tomando sal de la salmuera, por lo que hay que corregir periódicamente la concentración de la misma.

A partír de los diez o doce días de fermentación y hasta el final de la misma (seis a ocho semanas), el pH se mantiene constante –alrededor de 3,8– y la absorción de sal por los pepinillos va disminuyendo, a medida que se va alcanzando el equilibrio.

En algunos casos conviene añadir glucosa a la salmuera para mantener la fermentación activa.

Al final se desarrollan levaduras en una capa superficial que consume ácido láctico. Si se desarrollan levaduras en exceso, el pH aumentará peligrosamente por desaparición de ácido láctico. El contenido salino de los frutos queda practicamente equilibrado con el de la salmuera.

En la fermentación láctica se forman alcoholes y ésteres que dan los aromas y sabores típicos de los encurtidos.

Para la fermentación de la col, ésta se corta en bandas y se prensa con sal, fermentándose en el líquido de prensado.

4.3.8. El control de la respiración celular en las hortalizas frescas envasadas

Hay una tendencia al consumo de alimentos mínimamente tratados que conserven las características del producto fresco durante el mayor tiempo posible. Las bases principales de estos procesos son: rigurosa higiene en la elaboración, refrigeración, y atmósfera controlada en el interior del envase.

La cuestión es retrasar la senescencia de los tejidos vegetales disminuyendo su actividad respiratoria (AR), el consumo de O_2 y la producción de CO_2.

La actividad respiratoria es distinta para cada hortaliza y disminuye a temperaturas bajas (Cuadro 4.4).

Las lesiones en los tejidos, producidas en las operaciones de acondicionamiento de los productos, aumentan mucho la AR.

CUADRO 4.4. Actividad respiratoria de algunas hortalizas (a 20 °C) (valores aproximados) (mg CO_2/Kg hr).

Patatas	20
Lechuga	30
Tomate	50
Judías verdes	125
Espárragos	250
Guisante	350

Estas actividades son mayores a temperaturas más elevadas y pueden reducirse mediante refrigeración, pero las pendientes de las curvas AR/Temperatura, son distintas para cada producto. Por ejemplo, en las lechugas al pasar de 20 °C a 0 °C la AR baja de 30 a 10; en cambio, en guisantes, pasa de 350 a 40.

El tiempo de senescencia, es decir, el período hábil de almacenamiento y comercialización del producto, depende, en gran medida, de la actividad respiratoria.

En los vegetales, la AR desciende poco a poco con el envejecimiento, pero puede reducirse por dos vías: la ya citada de bajar la temperatura, y el control de la atmósfera en las cámaras de almacenamiento o en el interior del envase.

Concentraciones parciales de O_2 por debajo del 21% y de CO_2 por encima del 0,03%, disminuyen la AR; en cada caso, la proporción adecuada O_2/CO_2 ha de estudiarse. Algunas hortalizas resisten concentraciones muy bajas de O_2, pero en otras se produce un metabolismo anaeróbico que altera mucho el aroma, o produce manchas pardas y cambios de textura.

El etileno, producido por los propios tejidos vegetales, aumenta la AR y adelanta la senescencia y, en algunos casos, debe ser eliminado por absorción o por ventilación de las cámaras.

La tecnología de los envases con atmósfera interior controlada avanza rápidamente; se conocen mezclas de gases adecuadas para distintos productos, láminas de plástico con permeabilidades selectivas para O_2, CO_2, y humedad, y comprimidos que, adosados a la cara interna del envase, absorben los gases no deseados, etc.

En las frutas la AR tiene características especiales que veremos en el apartado 8.3, página 330.

4.4. Los ácidos orgánicos y la calidad de las hortalizas

Las hortalizas contienen, en términos generales y con la importante excepción del tomate, una escasa proporción de ácidos que, en su mayoría, están en forma de sales, lo que repercute en el pH, que oscila, aproximadamente, entre 5,5 y 7; es decír, son menos ácidas que las frutas y, como consecuencia, de más difícil conservación (los alimentos de pH superior a 4,5 requieren condiciones de esterilización severas, ya que en ellos se pueden desarrollar bacterias de alta resistencia al calor, como el Cl. botulinum). Los ácidos predominantes son el cítrico y el málico.

El tomate tiene un contenido en ácidos superior al del resto de las hortalizas, predominando el cítrico (60-80%) y el málico (10-40%). Su acidez valorable oscila, normalmente, entre 0,3 y 0,5 expresada en gramos de ácido cítrico anhídro por 100 g de pulpa, y depende de la variedad y grado de madurez del fruto. Desde el punto de vista tecnológico, el pH es importante en relación con la esterilización de las conservas: cuanto menor es el pH más eficaz será el tratamiento térmico y menor el problema de botulismo.

La relación entre la proporción de azúcares, expresada en grados Brix, y la acidez, expresada en porcentaje de ácido cítrico, es un índice de la madurez del fruto, ya que los primeros aumentan y la acidez disminuye en el proceso de maduración; este índice guarda una estrecha relación con el sabor y con la aceptación organoléptica (apartado 6.2.4, página 235).

Las espinacas contienen una gran cantidad de ácido oxálico, principalmente en forma de oxalatos, que pueden llegar a ser del orden del 10% de la materia seca, en las hojas. Las judías verdes y las remolachas contienen este ácido en proporciones considerablemente menores. La abundancia de ácido oxálico puede favorecer la formación de cálculos renales y, desde el punto de vista tecnológico, contribuye a la corrosión interna de los envases de hojalata.

Algunas hortalizas pardean cuando se cortan y se exponen al aire; esto se debe a la presencia de ácidos aromáticos fenólicos (apartado 8.2.3, página 317) que por la acción de fenoloxidasas dan compuestos pardos llamados melanoides. Este es el pardeamiento enzimático que estudiaremos en el apartado 8.4.1, página 336.

4.5. Las proteínas y aminoácidos de las hortalizas

El único grupo de hortalizas en el que el contenido en proteínas tiene importancia es el de las legumbres. Entre el 20 y el 30% de la materia seca de las semillas de legumbres lo constituyen las proteínas.

En general, las proteínas de las legumbres son una buena fuente del aminoácido esencial lisina; por el contrario, son deficitarias en aminoácidos azufrados, sobre todo en metionina, en contraste con las proteínas de los cereales, siendo por ello complementarias de éstas en la alimentación humana.

En las leguminosas hay algunos componentes tóxicos: los inhibidores de proteasas y las fitohemaglutininas o lectinas. Los primeros inhiben la acción normal de las enzimas proteolíticas digestivas como la tripsina, y, por tanto, dificultan la digestión de las proteínas, disminuyendo su valor alimenticio. Afortunadamente los inhibidores de proteasas son termolábiles, por lo que se elimina su efecto tóxico mediante el normal tratamiento térmico de la cocción. Esto explica, entre otros, el hecho conocido por todos de que las habas crudas son indigestas.

También se han obtenido proteínas inhibidoras de tripsina de semillas de crucíferas y de las hojas de col y brócoli.

Las lectinas, por otra parte, son, in vitro, aglutinantes de los glóbulos rojos, por su capacidad de combinación con los polisacáridos de las paredes celulares. La cocción elimina totalmente el posible efecto tóxico. En la alimentación animal, en la que las legumbres pueden, en ciertos casos, administrarse en crudo, la actividad inhibidora puede tener consecuencias nocivas. La actividad aglutinante de hematíes sólo se manifiesta en raros casos patológicos en los que hay absorción intestinal de proteínas intactas. La hemaglutinina aislada de lentejas (lectina) se usa, en los laboratorios de análisis hematológicos, para aglutinar y sedimentar los glóbulos rojos.

Excepto en las leguminosas, la mayor parte de las proteínas de las hortalizas son enzimáticas. En algunos casos sus actividades son favorables, como cuando desarrollan aromas o cuando se quieren hidrolizar pectinas para disminuir la viscosidad, etc.; sin embargo, una gran parte de las enzimas perjudican la calidad (oxidasas, peroxidasas, hidrolasas, etc.) y hay que inactivarlas. Por eso, en la mayor parte de los procesos de elaboración de las hortalizas, una operación imprescindible es el escaldado.

En el apartado 4.2 hemos visto que en algunas hortalizas abundan los aminoácidos libres; estos, con los azúcares, dan la reacción de Maillard o pardeamiento químico que estudiaremos en el apartado 8.4.2, página 337.

4.6. Compuestos grasos en las hortalizas

El contenido en grasas de las hortalizas es bajo y, salvo en las semillas (guisantes, alubias, etc.), es inferior al 1%. Está constituído principalmente por los lípidos de las membranas pero en las semillas de leguminosas hay también grasas de reserva. Algunas, como la soja, contienen gran cantidad de aceite y se usan como oleaginosas, pero las legumbres como las alubias y el guisante son más pobres en grasas con proporciones entre 1,5 y 5%. Los guisantes son los más ricos, y esta fracción lipoide causa problemas de alteración que repercuten en la calidad por la abundancia de ácido linoleico (más del 50% de los ácidos grasos totales) que se oxida más fácilmente.

Las enzimas de mayor interés tecnológico, en el guisante, son la lipasa y la lipoxigenasa. Esta última cataliza la oxidación de los lípidos insaturados, principalmente de ácidos grasos libres cuando previamente ha actuado la lipasa hidrolizando los triglicéridos.

La oxidación da lugar a la formación de compuestos de carbonilo, que pueden considerarse responsables del mal sabor "a rancio", que se detecta en guisantes almacenados (apartado 5.8, página 195).

Entre los compuestos formados en el enranciamiento está el hexanal, cuya proporción se usa como índice de alteración, midiéndola por cromatografía gas-líquido.

El hexanal (CH_3–$(CH_2)_4$–CHO) se forma por oxidación y posterior rotura del doble enlace más alejado del grupo carboxílico de la molécula de ácido linoleico (CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH).

La disminución de la temperatura de almacenamiento de los guisantes y otras hortalizas congeladas, reduce la actividad enzimática, pero no la elimina totalmente, persistiendo el peligro de alteración. La inactivación enzimática por medio del calor es eficaz; en la fabricación de congelados los guisantes se someten a un escaldado, a temperaturas próximas a 100 °C, durante unos tres minutos, para evitar oxidaciones durante el almacenamiento, que pueden producirse aun a temperaturas muy bajas, tales como –18 °C. El tratamiento exacto depende de las características del guisante y se regula mediante el ensayo de la peroxidasa; se elige la destrucción de esta enzima como índice de eficacia del escaldado por ser la más termorresistente y por la sencillez de la determinación de su actividad en tejidos vegetales (apartado 3.5.3, página 103).

La oxidación de los lípidos insaturados del guisante puede reducirse también limitando el acceso del oxígeno; es práctica industrial transportar los guisantes, en grano, sumergidos en agua o salmuera refrigerada (apartado 4.3.1, página 137). Este procedimiento reduce a un tercio la formación de hexanal, después de setenta horas de almacenamiento.

4.7. Colorantes en hortalizas

Los colorantes naturales de las hortalizas son muy diversos. En las "verduras" (hojas verdes, alcachofa, guisantes, judías, pepinos, etc.) predomina la clorofila; en el pimiento, tomate y zanahoria son los carotenoides los que determinan el color; en la col lombarda son los antocianos y en la remolacha roja un alcaloide (la betanidina). Además, flavonoides y ácidos fenólicos contribuyen al color y, en algunos casos, a su degradación.

4.7.1. Las alteraciones de la clorofila en las hortalizas

La degradación de la clorofila se produce por acción enzimática, por oxidación, por efecto de los ácidos y por aplicación de calor.

Las clorofilasas, presentes en los vegetales, hidrolizan los enlaces éster de la clorofila, separando el fitol $C_{20}H_{41}OH$ y metanol y dejando dos grupos ácidos carboxílicos libres en la molécula (Figura 4.5). Estas clorofilas ácidas se llaman clorofilinas; sus sales sódicas solubles se preparan y se utilizan industrialmente como colorantes verdes.

En medio ácido, la molécula de clorofila pierde el átomo de Mg, convirtiéndose en feofitina (a o b, de color marrón o verde oliva, respectivamente). Este efecto se intensifica si está acompañado o precedido por un tratamiento térmico, que desnaturaliza la lipoproteína ligada a la clorofila, favoreciendo así la actuación de los ácidos. Un calentamiento intenso (varios minutos a 100 °C o más) de los guisantes, por

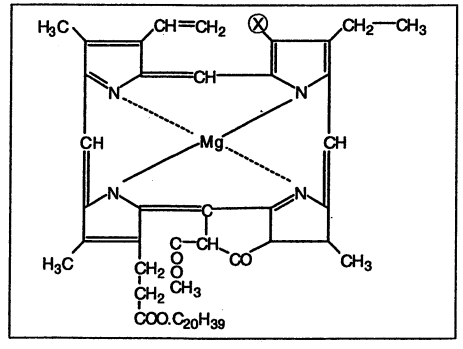


FIGURA 4.5. Estructuras de la clorofila: *a)* ⊗ = CH_3 y *b)* ⊗ = CHO.

ejemplo, produce este efecto al permitir el ataque a la clorofila por los propios ácidos del fruto, dando lugar al color característico de los guisantes cocidos o en conserva.

La pérdida de Mg^{++}, y por tanto el cambio de color, sucede también, lentamente, en las verduras congeladas.

Algunos fabricantes pretenden ofrecer verduras enlatadas y esterilizadas al calor, con un color verde como el de las frescas. Para conseguirlo se desarrollaron técnicas que se van abandonando.

Si el calentamiento de los guisantes, judías, etc., se realiza en medio alcalino (pH aproximado a 8) no se produce la degradación y el producto queda de color verde. En esto se basa el método Blair, para la obtención de conservas de guisantes de color verde intenso, hace tiempo abandonado por presentar dos graves inconvenientes: el peligro del pH alto para la eficacia de la esterilización y la destrucción de la tiamina del guisante. Otra forma de conseguir guisantes en conserva, de color verde intenso, es un baño con sales de Cu^{++}; este ion se intercambia con el Mg^{++}, formándose las llamadas clorofilinas cúpricas, que no se destruyen por el calor, en medio ácido, porque el complejo clorofila-Cu^{++}, tiene una constante de disociación más baja que el clorofila-Mg^{++}. También este método ha sido abandonado por la industria por razones toxicológicas.

La oxidación enzimática de los lípidos del guisante, antes descrita, promueve la degradación oxidativa de la clorofila por los peróxidos de las grasas; este fenómeno es el responsable del pardeamiento de los guisantes (y de otros productos vegetales) deshidratados o congelados, cuyos sistemas enzimáticos no han sido adecuadamente inactivados por el escaldado previo.

El conjunto de reacciones degradativas de la clorofila se ve en la Figura 4.6.

Es interesante observar que si los guisantes (u otras verduras) se calientan suavemente (varios segundos a 80-90 °C) el color, en vez de degradarse, se intensifica. Este cambio puede atribuirse más a un fenómeno físico, relacionado con la reflexión de la luz por hidratación de la piel, que a una transformación química de la clorofila.

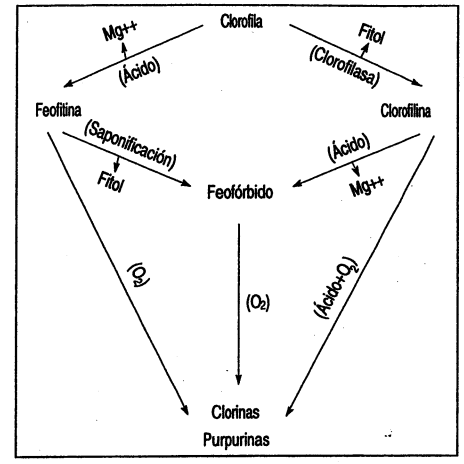


FIGURA 4.6. Esquema de las reacciones de degradación de la clorofila.

Cuando las patatas se exponen a la acción de la luz se origina una coloración verde en la zona exterior del tubérculo, debajo de la piel. Este fenómeno no tiene importancia, por sí mismo, desde el punto de vista nutritivo, ya que se debe a la formación de clorofila. Sin embargo, las patatas reverdecidas no son aceptables para el consumo, porque esta coloración viene acompañada de la aparición de un sabor amargo, debido a la formación de solanina.

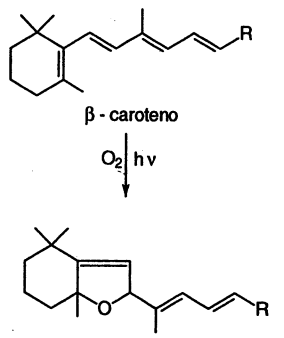
Como solanina se conoce a un grupo de glucósidos cuya aglucona es siempre la solanidina (Figura 4.13) variando el tipo y la secuencia de azúcares que se unen a la aglucona por enlaces glucosídicos. La solanina es un alcaloide tóxico pero, afortunadamente, las pequeñas concentraciones a las que se encuentra en las patatas y el propio rechazo del consumidor frente a la coloración verde, eliminan el peligro de intoxicación, que sí puede producirse por ingestión de los brotes. También se han encontrado pequeñísimas cantidades de solanina en los tomates verdes, pero desaparecen al madurar, como la clorofila.

4.7.3. Carotenoides en las hortalizas

El cambio de color de las hortalizas, desde el verde a colores que van del amarillo al rojo, tonos que señalan el avance del proceso de maduración, se debe a la desaparición de la clorofila y al predominio de los carotenoides, algunos con actividad de provitamina A (Figura 4.7).

Los carotenoides, por su carácter lipofílico, no se disuelven en el agua de cocción, por lo que las pérdidas durante el proceso de industrialización de las hortalizas que los contienen son, en este aspecto, pequeñas. Sin embargo, se alteran fácilmente por oxidación, que supone un pardeamiento del producto y una disminución del valor vitamínico; este fenómeno es especialmente importante en hortalizas deshidratadas por su gran superficie de contacto con el aire.

En presencia de oxígeno y luz los carotenoides se oxidan fotoquímicamente, formándose ciclos oxigenados, por ejemplo:



En presencia de grasas insaturadas, las lipoxidasas y peroxidasas degradan los carotenoides por medio de los radicales peróxido que aquellas forman (ver apartado 5.8.2, página 198).

Finalmente muchas oxidasas vegetales decoloran los carotenoides por ruptura oxidativa directa de los dobles enlaces.

Otra causa de alteración del color es la isomerización de la forma natural "todo trans" a formas parcialmente cis, con colores menos vivos; este cambio está catalizado por la luz y aparece en los alimentos con envases transparentes (Figura 4.8).

Los pimientos rojos, las zanahorias y el tomate son ricos en carotenoides (Figura 4.7).

En los pimientos son característicos la capsantina y la capsorrubina que son muy peculiares por poseer uno o dos ciclos pentagonales y grupos ceto.

En los tomates, el característico color rojo se debe principalmente al licopeno que es lineal. Ninguno de estos tres tiene actividad de vitamina A.

En las zanahorias predomina el beta-caroteno que sí es provitamina A.

La fracción de carotenoides de los alimentos suele ser compleja; se pueden separar y ver por cromatografía bidimensional en lámina delgada y, en algunos casos, se encuentran 10-15 o más componentes.

El beta-caroteno se encuentra casi siempre en proporciones importantes y, en los vegetales verdes, está enmascarado por la clorofila, junto con otros carotenoides oxigenados que, por encontrarse en las hojas, se llaman xantofilas.

En la literatura química se han descrito más de 500 carotenoides naturales.

4.7.4. Los antocianos en las hortalizas. Otros colorantes

Los antocianos abundan más en frutas que en hortalizas, pero el color típico morado de la col lombarda se debe principalmente a la cianidina (ver apartado 8.2.6, página 321). También algunas variedades de habichuelas tienen la piel pigmentada por antocianos, pero ello no reviste gran interés.

En cambio, tiene trascendencia industrial la presencia de precursores de antocianos (leucoantocianos) en algunas variedades de cebollas y de coliflor que, en medio ácido, toman color rosado o violado, desmereciendo el valor comercial de sus encurtidos y enlatados.

La estructura y transformación de los leucoantocianos pueden verse en el apartado 7.3.6, página 288).

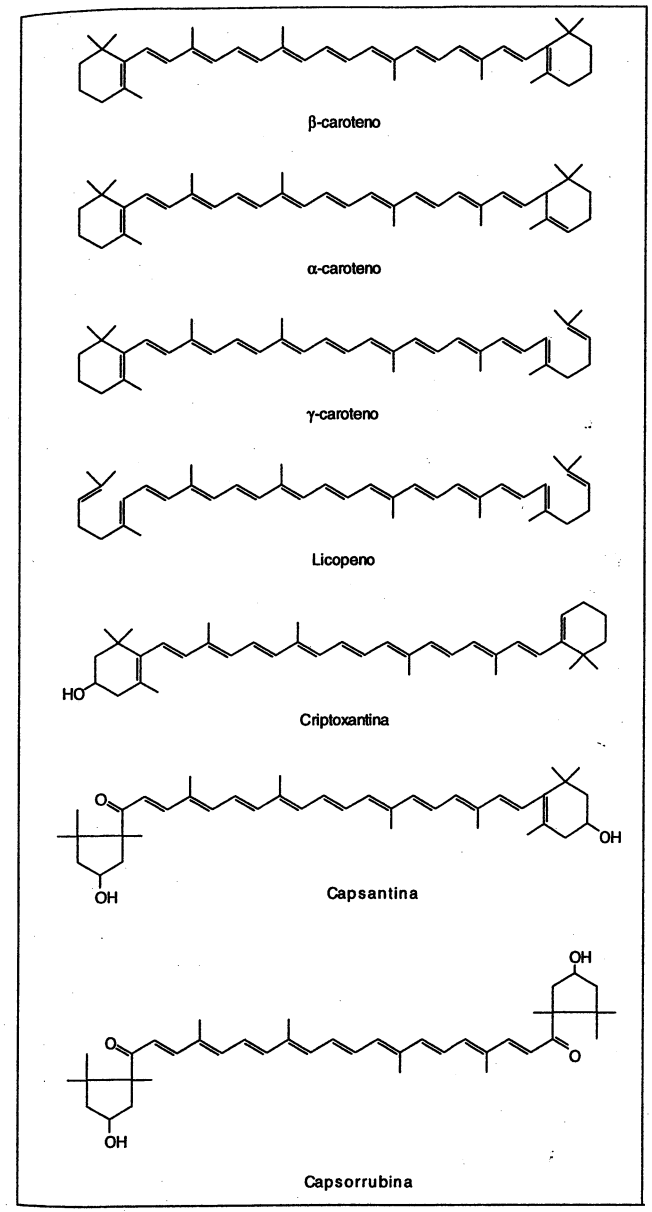


FIGURA 4.7. Algunos carotenoides de las hortalizas.

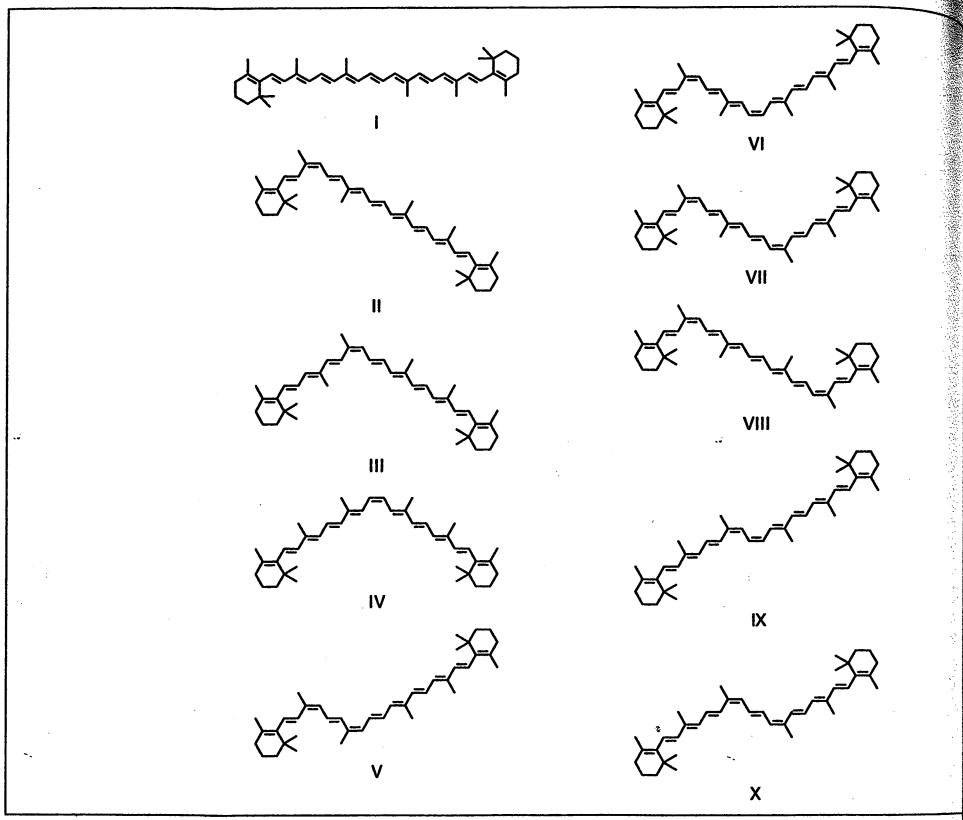


FIGURA 4.8. Modelo esquemático de los veinte estereoisómeros del β-caroteno que pueden presentarse por isomerización.

En los tejidos vegetales se encuentran una gran variedad de compuestos de tipo fenólico que, de forma más o menos directa, están relacionados con el color de los alimentos (apartado 8.2.4, página 319).

El color rojo fuerte de la remolacha de ensalada, pudiera parecer de antocianos por su tono y su solubilidad en agua; sin embargo es debido a un alcaloide, la betanidina (Figura 4.9), unido a diversos azúcares en forma de glucósidos llamados betaninas.

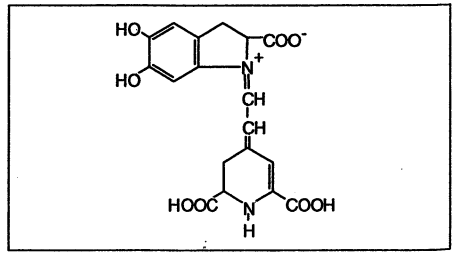
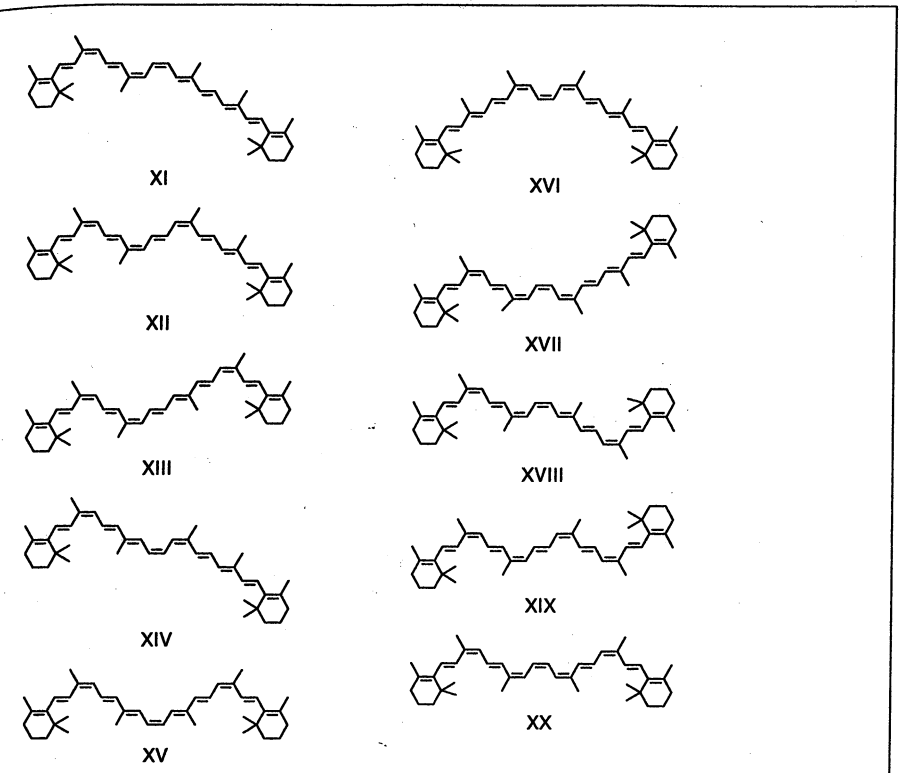


FIGURA 4.9. Betanidina.



En la mayor parte de las hortalizas verdes, hay flavonoides, compuestos de color amarillo no muy fuerte, que están enmascarados por la clorofila (ver apartado 6.6.1, página 256). En algunos casos son muy abundantes como en el perejil y, en otros, no están enmascarados y dan un tono amarillo débil, como en las yemas de los espárragos, en algunas variedades de cebolla, etc.

4.8. Vitaminas en las hortalizas

Las hortalizas constituyen una importante fuente de vitaminas en la dieta normal. Destacan, en ellas, la vitamina C y las del grupo B, entre las hidrosolubles, y las vitaminas A y K, entre las liposolubles.

La vitamina C se encuentra en cantidades importantes en casi todas las hortalizas, destacando el pimiento, las espinacas y las coles (Cuadro 4.3). El complejo B, y especialmente la tiamina y la riboflavina, cuya fuente principal en la alimentación humana son los productos cárnicos, se encuentran en proporciones considerables en las legumbres. Ricas en vitaminas A son todas las hortalizas que contienen carotenoides con funciones de provitamina A, destacando las zanahorias, los pimien-

tos rojos y las espinacas. Fuentes importantes de vitamina K son las espinacas y las coles. Es interesante también el ácido fólico de las espinacas y coles.

En todos los casos el valor vitamínico de las hortalizas y de sus derivados elaborados es muy variable, en función de variedades, métodos de cultivo, clima y procesos de industrialización.

La vitamina C o ácido ascórbico es soluble en agua y fácilmente oxidable. La oxidación se favorece por el calor y la luz y por la presencia de sales de hierro y de cobre, que catalizan la reacción, provocando la pérdida total o parcial del valor vitamínico del alimento. Durante las operaciones de fabricación de hortalizas deshidratadas, enlatadas y congeladas, se producen pérdidas de esta vitamina por lavado y por oxidación, que son muy variables y dependen principalmente de las precauciones en el proceso.

Las mayores pérdidas se producen durante el escaldado de las hortalizas, siendo menor la influencia de otras operaciones de fabricación y de almacenamiento (Cuadro 4.5). En la elaboración de zumo de tomate se pasa de un contenido aproximado de 25 mg de ácido ascórbico por 100 g de tomate a un valor final de 15 a 17, en las condiciones normales de fabricación.

La ascórbico-oxidasa, que existe en casi todas las hortalizas, cataliza la oxidación de la vitamina C y es destruida en el escaldado.

Las vitaminas del grupo B, hidrosolubles y bastante termoestables, se pierden sobre todo en el escaldado con agua y en los procesos culinarios de cocción.

Las mayores pérdidas de provitamina A, en la industrialización de las hortalizas, se producen por oxidación de los carotenoides. Por ejemplo, la pérdida del color anaranjado típico de las zanahorias deshidratadas es un buen índice de la pérdida del valor vitamínico.

La vitamina K, que se encuentra en las hortalizas de hoja, es liposoluble, estable al calor e inestable a la oxidación. Las pérdidas que se producen durante la transformación industrial son, en general, poco importantes.

CUADRO 4.5. Pérdidas de vitaminas en la fabricación y en el almacenamiento de conservas de hortalizas (porcentaje sobre contenido inicial)[1].

Producto	Vitamina	Perdidas en		Almacenamiento (dos años a 18 °C)
		Escaldado	Proceso de enlatado	
Espárragos	C	5(0-26)	8(0-20)	13
	B_1	8(0-21)	33(15-40)	35
	B_2	10(0-28)	12(0-35)	—
Guisantes	C	24(10-40)	28(10-55)	11
	B_1	12(0-37)	46(30-60)	15
	B_2	—	18(0-30)	16
Judías verdes	C	26(10-40)	45(25-60)	19
	B_1	9(0-18)	29(10-45)	20
	B_2	5(0-30)	4(0-15)	—
Zumo tomate	C	—	33(10-65)	8
	B_1	—	11(0-27)	6
	B_2	—	3(0-14)	6

[1] Entre paréntesis, valores extremos.

4.9. Elementos minerales en las hortalizas

En terminos generales, el contenido en sustancias minerales de las hortalizas tiene escasa importancia, desde el punto de vista de su valor nutritivo. Excepcionalmente, las legumbres son ricas en sales de hierro, conteniendo del orden de 7 mg Fe/100 g del producto seco, tal como se encuentran en el mercado; al cocerlas, hay una pérdida por disolución en el caldo de cocción. Las hortalizas de hoja también contienen este mineral en cantidades interesantes; en las espinacas se dan valores de 3 mg Fe/100 g.

Por su interés para la confección de dietas pobres en sodio, destaca el alto contenido en potasio de las patatas y de la remolacha roja.

El calcio no es abundante en las hortalizas ni es importante en ellas, desde el punto de vista nutritivo. Sin embargo, tiene un especial interés tecnológico. Los iones Ca^{++} pueden formar, con las pectinas, redes tridimensionales de pectato cálcico, que confieren firmeza al tejido en el que se forman. Los iones de Ca^{++} quedan formando puentes entre los grupos carboxílicos

libres de las moléculas de pectinas, parcialmente desmetoxiladas. En la industria de alimentos se utilizan las sales de calcio para aumentar la firmeza de las conservas de tomate, pimiento y coliflor.

Las pérdidas de elementos minerales en la cocción son muy grandes y en el escaldado también son muy importantes. Por ejemplo, en el escaldado de espinacas, muy ricas en K^+ y en NO_3^-, se pierde más del 60% de cada uno, mientras que de Ca^{++} se pierde poco porque está fijado en formas insolubles. El lavado de los nitratos de las hortalizas es favorable en los casos de cultivos regados con aguas muy contaminadas por este ión, o cuando se abona excesivamente, por que los nitratos y nitritos son tóxicos (apartado 4.11, página 160).

4.10. Los aromas de las hortalizas

En la literatura inglesa, bajo la denominación de "flavor" que traducimos por "aromas", se agrupan los componentes de un alimento responsables de su sabor, entendiendo por sabor una sensación compleja, en la que intervienen los sentidos del gusto y del olfato. En general, los aromas son sustancias volátiles que inciden, en gran parte, sobre el sentido del olfato.

Los aromas de las hortalizas son muy diversos; en algunas como los guisantes, los tomates, la mayor parte de las verduras, etc., son suaves y poco destacados, mientras que en otras, como las cebollas, los ajos, los puerros, las coles, los nabos, etc., son fuertes y característicos.

Los componentes de todos estos aromas también son muy heterogéneos; en muchos se encuentran alcoholes y aldehidos, de 6-10 carbonos, saturados, monoinsaturados o diinsaturados (hexanol, hexenol, hexadienol, hexanal, etc.); son los llamados "olores verdes" que son también atrayentes de insectos y proceden de la oxidación enzimática de ácidos grasos insaturados. Otros contienen terpenoides, aunque éstos son más corrientes en los aromas de frutas; los más agresivos contienen derivados de azufre (tioéteres y ditioéteres, tioaldehidos, isotiocianatos, etc.) y en otros hay heterociclos y algunos compuestos poco corrientes.

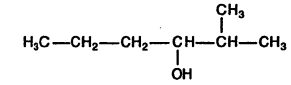
En el Cuadro 4.6 se ven las estructuras de algunos de estos compuestos.

CUADRO 4.6. Componentes típicos de la fracción volatil olorosa de algunas hortalizas.

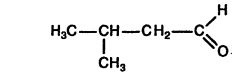
I. Acento principal: alcoholes y aldehidos

Tomate:

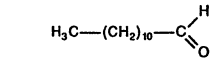
2-metil-3-hexanol



3-metil-butanal



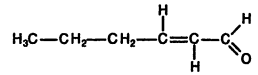
Dodecanal



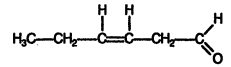
(.../...)

CUADRO 4.6. (Continuación).

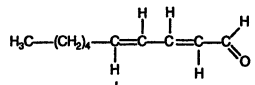
(E) 2-hexenal



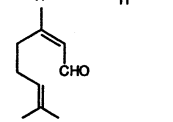
(Z) 3-hexenal



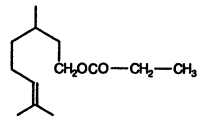
(E,E) 2,4-decadienal



Neral

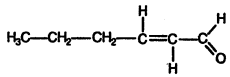


Propionato de citronelilo

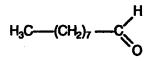


Pepinos:

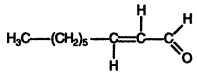
(E) 2-Hexenal



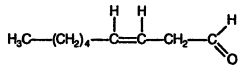
Nonanal



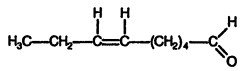
(E) 2-Nonenal



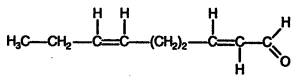
(Z) 3-Nonenal



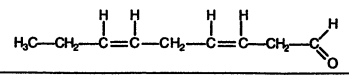
(Z) 6-Nonenal



(E,Z) 2,6-nonadienal



(Z,Z) 3,6-nonadienal



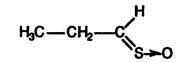
(.../...)

CUADRO 4.6. (Continuación).

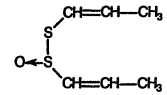
II. Acento principal: compuestos azufrados

Cebollas:

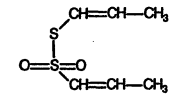
S-óxido del tiopropionaldehido *



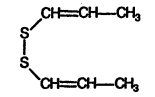
Monosulfóxido del di-(1-propenil-ditioéter)
(1-propenil)-tiosulfinato de S-(1-propenilo)



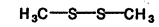
Monosulfona del di-(1-propenil)-ditioéter
(1-propenil)-tiosulfonato de S-(1-propenilo)



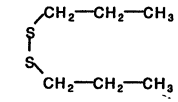
Di-(1-propenil)-ditioéter **



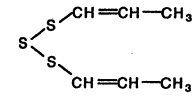
Dimetil-dititioéter



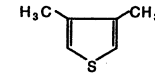
Dipropil-ditioéter**



Di-(1-propenil)-tritioéter



Dimetil tiofeno



(*) Responsable del efecto lacrimógeno
(**) Preponderante en las cebollas cocinadas

Ajos:

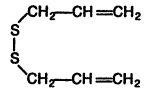
Compuestos análogos a los de la cebolla, con radical alilo
(—CH_2—CH=CH_2) en lugar del 1-Propenilo (—CH=CH—CH_3)

(.../...)

CUADRO 4.6. (Continuación).

Por ejemplo:

Disulfuro de dialilo



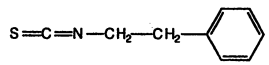
etc.

Coles:

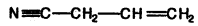
Isotiocianato de anilo

Isotiocianato de 3-butenilo

Isotiocianato de 2-feniletilo



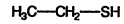
Cianuro de alilo



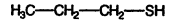
Sulfuro de dimetilo

Trisulfuro de dimetilo

Etilmercaptano



Propilmercaptano

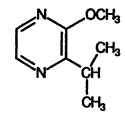


c) Acento principal: pirazinas sustituidas

III. Acento principal: pirazinas sustituidas

Patata:

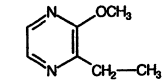
2-metoxi-3-isopropil pirazina



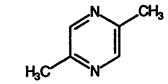
(.../...)

CUADRO 4.6. (Continuación).

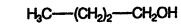
2-metoxi-3-etil pirazina



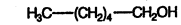
2,5-dimetil pirazina



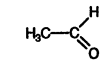
Butanol



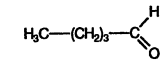
Hexanol



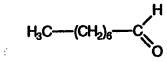
Etanal



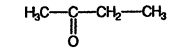
Pentanal



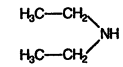
Octanal



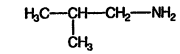
Metil-etil-cetona



Dietilamina

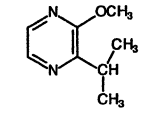


Isobutilamina

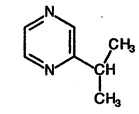


Guisantes

2-metoxi-3-isopropil pirazina



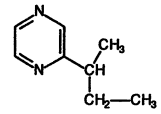
3-isipropil pirazina



(../...)

CUADRO 4.6. (Continuación).

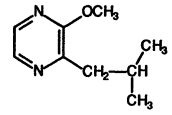
3-sec-butil pirazina



Alcoholes, aldehidos, cetonas, acetales y ésteres en menor cantidad

Pimientos

2-metoxi-3-isobutil pirazina *



Otras pirazinas y aldehidos

(*) Dominante en cocinados

Las fracciones olorosas volátiles de las hortalizas son muy complejas y pueden tener varias docenas de componentes, muchos de los cuales todavía no se han identificado. Sin embargo, uno o unos pocos compuestos son los que dan el tono fundamental y son los característicos del aroma; los otros contribuyen al matiz o acento de cada producto.

a) Los olores verdes se encuentran en las verduras y en los guisantes, tomates, pepinillos y patatas crudas.

En el tomate maduro, son más abundantes los aldehidos de 5 a 12 carbonos saturados e insaturados: 3-metilbutanal, dodecanal, (E)2-hexenal, (Z)3-hexenal y (E,E,)2,4-decadienal y también alcoholes como el 2-metil-3-hexanol; también se han identificado algunos terpenoides (Cuadro 4.6).

En los pepinos predominan los aldehidos saturados e insaturados de 9 carbonos.

En las patatas hay varios alcoholes, aldehidos y aminas cortas pero el olor característico se debe a una pirazina.

Se han encontrado terpenoides en los volátiles de algunas hortalizas como el neral en el tomate, y el olor del perejil es debido a una mezcla de monoterpenos.

b) Los fuertes aromas del ajo y la cebolla (Allium cepa, Allium sativum) son debidos principalmente a tioéteres y los de las coles cocidas, rábanos, berros, etc., a isotiocianatos (Cuadro 4.6).

En las especies de Allium los aromas se forman cuando se cortan o trituran los tejidos y las enzimas celulares se ponen en contacto con precursores existentes no olorosos.

En la cebolla el precursor es el sulfóxido de la (S)-(1-propenil)-cisteína que por hidrólisis enzimática da el ácido propenilsulfénico, del que derivan varios componentes del aroma (Figura 4.10).

Otros precursores en la cebolla son el (S)-metil-cisteín-sulfóxido y S-propil-cisteín-sulfóxido.

La formación de ácido pirúvico por la alliinasa ha dado lugar a un método para valorar la calidad aromática de una variedad o partida de cebolla; después de actuar la enzima se valora el pirúvico formado, que se transforma en su 2,4-dinitro-fenil-hidrazona, amarilla, que se determina por colorimetría.

En los ajos, el precursor es el sulfóxido de la (S)-2-propenil-cisteína (alil-cisteína) y en la hidrólisis por la alliinasa no se produce el óxido del tioaldehído sino el de un dialildisulfuro, porque el radical alilo es más estable (Figura 4.11).

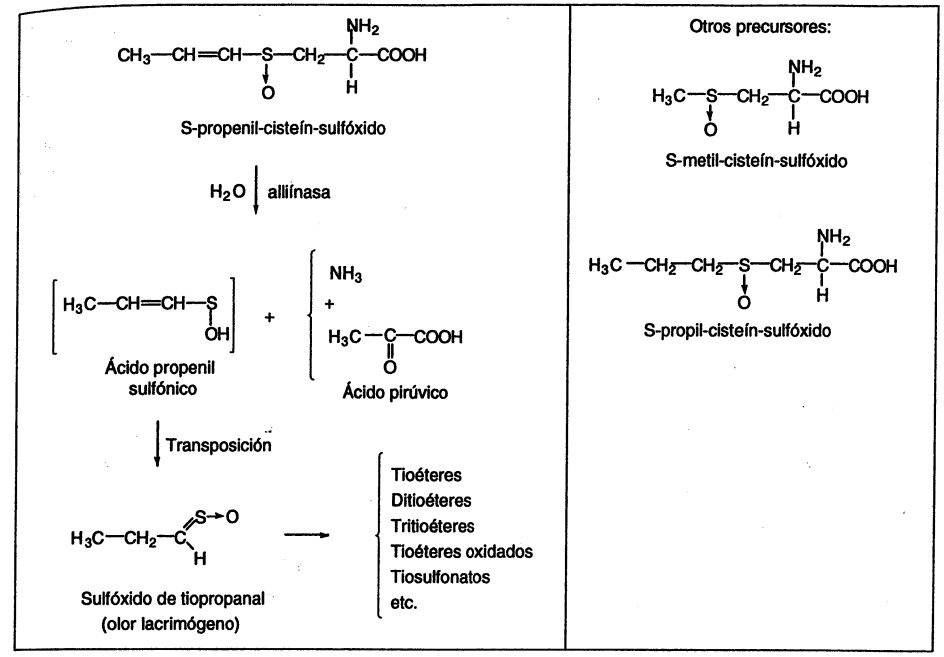


FIGURA 4.10. Transformación de los precursores de aromas de cebolla.

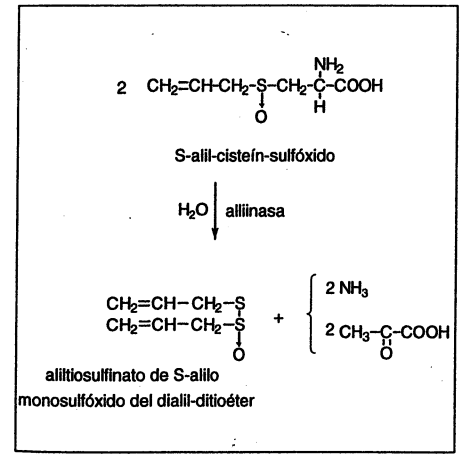


Figura 4.11. Desarrollo de aromas en ajos.

El sulfinato producido da lugar a un número de derivados como en la cebolla.

En las crucíferas (coles, nabos, rábanos, etc.), los aromas fuertes se deben principalmente a isotiocianatos de alquilo y también a tioéteres y mercaptanos. Los isotiocianatos están como precursores, en forma de glucósidos; al cortarlos y en la cocción se transforman en distintos compuestos volátiles que vemos en el Cuadro 4.6. Además, contienen alcoholes, aldehídos y cetonas que matizan el aroma.

c) Hay un grupo de hortalizas cuyos aromas característicos se deben, principalmente, a derivados sustituidos de la pirazina; estos aparecen en las patatas, guisantes, pimientos, remolacha roja, etc., y siempre van acompañados por alcoholes, aldehídos y cetonas. En el Cuadro 4.6 se ven los más importantes.

4.11. Compuestos nocivos en las hortalizas

Hay una idea general de que las intoxicaciones alimentarias se deben siempre a contaminaciones o adulteraciones, pero muchos alimentos naturales contienen pequeñas cantidades de productos tóxicos, o al menos nocivos, y consumidas en cantidad excesiva pueden afectar a la salud.

En el apartado 4.5, página 145, hemos visto que en legumbres hay proteínas inhibidoras de la tripsina y hemaglutininas o lectinas. También las hay en menor proporción en las patatas, pero todas se inactivan por el calor.

En las espinacas hay histamina y algunos de sus derivados acetilados o alquilados y en el tomate y en las berenjenas hay triptamina, tiramina, y serotonina. Todas ellas son aminas biógenas, procedentes de la descarboxilación de aminoácidos y son alergénicas y tóxicas (Figura 4.12).

En las coles y otras crucíferas se forman isotiocianatos que interfieren en la captación del iodo por el tiroides, estimulan la hormona tirotrópica hipofisaria y producen bocio.

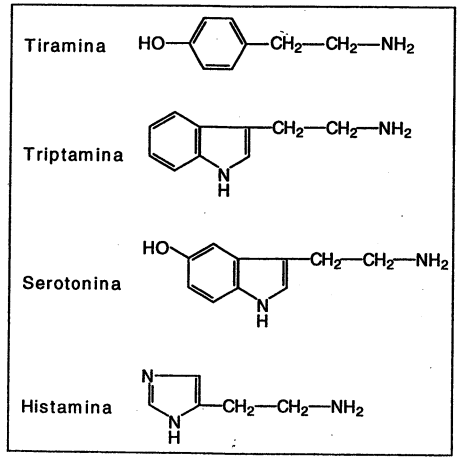


FIGURA 4.12. Aminas tóxicas en hortalizas.

Los fitatos de las legumbres (ver apartado 3.3.4, página 80), retrasan la absorción de Ca, Mg, Fe, Mn, y Zn, y pueden producir carencias.

También en las leguminosas, sobre todo en las alubias, hay oligosacáridos que no se hidrolizan en el tracto intestinal, y fermentan en el intestino grueso produciendo grandes cantidades de CH_4 y CO_2 (flatulencia) (Figura 4.3).

Cuando las patatas verdean, junto a la clorofila, se producen unos glico-alcaloides, las solaninas, que son glicosidos de la solanidina, alcaloide muy tóxico (Figura 4.13).

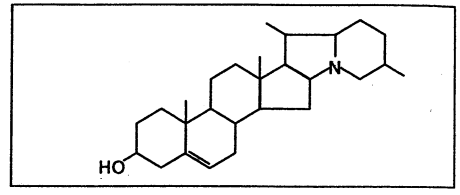


FIGURA 4.13. Estructura de la solanidina.

Algunas hortalizas (espinacas, acelgas, etc.), cuando se fertilizan con exceso de nitrógeno, acumulan nitratos. Los nitratos son tóxicos porque, en el organismo, se reducen a nitritos que tienen dos efectos nocivos:

a) Forman nitroso-hemoglobina disminuyendo la capacidad transportadora de O_2 de la sangre, lo que puede ser grave en niños.
b) Forman nitroso-aminas que son cancerígenas.

Sólo la ingestión de estos alimentos en gran cantidad, produciría efectos tóxicos, pero el consumo de hortalizas regadas con aguas muy contaminadas por N, o excesivamente fertilizada puede ser nocivo.

RESUMEN

1. La composición de las hortalizas (hojas o inflorescencias como las coles, frutos como el tomate, bulbos como la cebolla, tubérculos como la patata, brotes como los espárragos, semillas como las legumbres, etc.) es muy heterogénea, como también su valor nutritivo. Sólo las legumbres contienen proporciones importantes de proteínas; en los demás grupos el principal valor alimenticio es el vitamínico-mineral y la fibra; la proporción de agua es muy alta y, luego, la de hidratos de carbono.

2. Hay un mercado creciente para las hortalizas envasadas frescas, con escasos tratamientos y, en estos productos, el envejecimiento, relacionado con la respiración, es decisivo para su calidad; por esta razón los procesos bioquímicos implicados son importantes en relación con el retraso de estos cambios metabólicos.

3. En otros casos (guisantes, espárragos, etc.) el endurecimiento debido al metabolismo posterior a la recolección, produce una pérdida de calidad que se retrasa con tratamientos adecuados.

4. Las pectinas, tienen gran influencia en otros casos (tomate, pimientos, etc.), y el conocimiento de sus cambios metabólicos y de los modos de controlarlos, que hemos visto, es importante.

5. Los componentes aromáticos de las hortalizas, son, en muchos casos, su principal valor de mercado; su composición, cambios y tecnología, se han visto en este capítulo, y también los colorantes típicos, sus alteraciones, sus causas, y los métodos para evitarlas.

6. Finalmente hemos estudiado los componentes vitamínicos y sus pérdidas en los procesos industriales.

5

OLEAGINOSAS. GRASAS ANIMALES. GRASAS PLÁSTICAS

En este capítulo vamos a estudiar la composición y propiedades de los aceites y grasas y de sus materias primas (aceituna, semillas y tejidos animales), y sus índices analíticos de calidad.

Veremos los procesos de obtención y refinación, los subproductos de ellos y sus aplicaciones, especialmente las proteínas de semillas.

Estudiaremos los distintos tipos de alteración de las grasas, sus mecanismos bioquímicos y químicos y su prevención.

Finalmente consideraremos las grasas plásticas y sus aplicaciones y los procesos de transesterificación e hidrogenación para mejorar sus propiedades.

5.1. Aspectos generales de las oleaginosas

Los productos agrícolas apreciados por su contenido en aceite comestible son el fruto del olivo (Olea europaea) y diversas semillas oleaginosas: soja (Glycine soja), cacahuete (Arachis hypogaea), girasol (Helianthus annuus), colza (Brassica napus, var. oleifera), algodón (Gossypium herbaceum), cártamo (Carthamus tinctorius). También los de germen de maíz (Zea mays) y de germen y salvado de arroz (Oriza sativa) y los del fruto y la semilla de palma (Elacis guineensis) del cacao (Theobroma cacao) y del coco (Cocus nucifera). El lino (Linum usitatissimum) y el ricino (Ricinus communis) producen aceites no comestibles que se obtienen para aplicaciones industriales.

Algunas grasas vegetales se usan como mantecas o para aplicaciones especiales, en la fabricación de chocolates, en pastelería, etc.

De la palma, cuyo fruto se ofrece en racimos, se obtiene también un aceite de la pulpa, que es diferente del aceite de la semilla. Así pues, aceituna, coco y palma son frutos cuyas pulpas dan aceite.

Las características y composición de la aceituna y las correspondientes de las semillas oleaginosas son muy diferentes. La aceituna contiene una proporción muy grande de agua y es muy pobre en proteínas. Las semillas oleaginosas son productos secos y con una proporción importante de proteínas. Naturalmente, el contenido en grasa es elevado en todos ellos. El contenido en hidratos de carbono es variable, pero siempre más elevado en las semillas. En conjunto, éstas aparecen bastante equilibradas en grasas, proteínas e hidratos de carbono.

ESQUEMA 5.1. Aceites y grasas.

Vegetales alimenticios	Frutos	Aceituna Palma Coco
	Semillas	Girasol Colza Soja Algodón Cacahuete Cacao Palma Maíz (germen) Arroz (germen + salvado)
Vegetales industriales	Semillas	Lino Ricino
Animales	Pellas Tocinos	Sebos (bovino, ovino, caprino) Óleo — Estearina Manteca de cerdo
Grasas plásticas preparadas		Aceites hidrogenados Grasas transesterificadas
Grasas extendibles (emulsiones agua-grasa)	Natural Preparadas	Mantequilla Margarinas

En el Cuadro 5.1 vemos la composición de la aceituna y de algunas otras oleaginosas.

En comparación con los cereales, se ve que éstos son desproporcionadamente más ricos en hidratos de carbono, más bajos en proteínas y muchísimo más pobres en grasas. Sin embargo, algunas partes y subproductos de los cereales (germen, salvado, escutelo) son muy semejantes, en su composición bruta, a las semillas oleaginosas (apartados 3.3.3 y 3.5.3, páginas 79 y 103 respectivamente).

CUADRO 5.1. Composición aproximada típica de la aceituna y de las principales oleaginosas.

Fruto o semilla	Humedad	Proteínas	Grasas	Fibra	Cenizas	ELN[1]
Aceituna	50	1,5	22	6	1,5	19
Soja	8	40	18	4	5	17
Cacahuete (pelado)	12	27	42	2	2	19
Girasol	8	13	24	27	3	25
Algodón	7	36	23	5	7	15
Colza	7	20	42	6	4	21
Ricino	8	20	53	10	3	16
Lino	7	24	37	5	4	28
Coco	45	2	28	15	1,5	8
Palmiste	10	8	47	6	2	25
Cacao	10	12	50	10	3	15

[1] Extracto libre de nitrógeno (Ap. 1.2).

La aceituna y las semillas oleaginosas se cultivan para beneficiar sus aceites; sin embargo, cada día es más importante el aprovechamiento de las proteínas que contienen estas últimas.

La soja es la de mayor producción mundial, sobre todo en Estados Unidos, Brasil y China, y el girasol es el más cultivado en Europa.

El aceite de coco se obtiene de la pulpa del fruto del cocotero, después de secarla hasta menos del 10% de humedad (copra).

La semilla de algodón es subproducto de la producción de fibra.

Las habas de cacao contienen más del 50% de grasa, y la manteca de cacao es un subproducto de la fabricación de harina de cacao para chocolate.

Está bastante extendida la costumbre de llamar grasas a las que son sólidas a 20 °C, y aceites a las que son líquidas, pero no hay una distinción clara. En este texto usaremos el término grasa con carácter general, aunque también emplearemos el de aceite para grasas líquidas. El término "lípidos" es más extenso y comprende todas las sustancias extraíbles con éter o con otros disolventes no polares como el hexano.

5.2. Componentes de las grasas

Los componentes mayores de las grasas son glicéridos o ésteres de la glicerina con ácidos grasos; en mucha menor proporción se encuentran fosfolípidos (fosfoglicéridos, esfingolípidos, etc.); alcoholes de cadena larga, esteroles, hidrocarburos, etc. (que forman el residuo insaponificable), ceras y ácidos grasos libres.

Los valores habituales de estos componentes se dan en el Cuadro 5.2.

CUADRO 5.2. Componentes más importantes de las grasas vegetales (valores más frecuentes).

Glicéridos	95-98%
Ácidos grasos libres	0,1-3%
Fosfátidos	0,1-3%
Insaponificable	0,2-2%

5.2.1. Los ácidos grasos

Los ácidos grasos más usuales en las grasas alimenticias se dan en el Cuadro 5.3.

Cada grasa tiene una composición en ácidos grasos que es constante entre ciertos límites y que puede determinarse por saponificación de la grasa, acidificación de los jabones, transformación de la mezcla de ácidos grasos en sus ésteres metílicos y cromatografía gas-líquido de éstos (Figura 5.1).

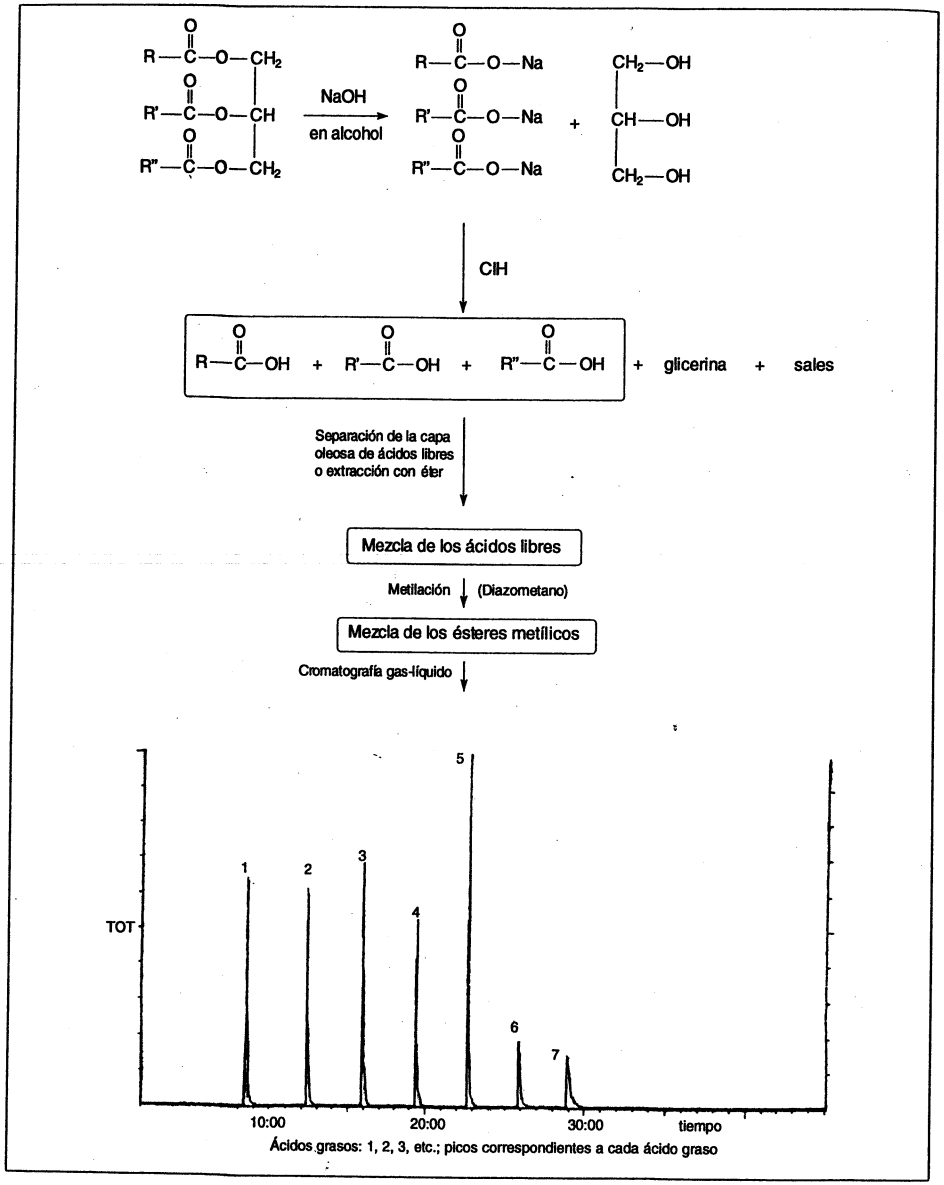


FIGURA 5.1. Análisis global de ácidos grasos.

CUADRO 5.3. Ácidos grasos hallados más frecuentemente en las grasas alimenticias.

	Carbonos	Enlaces dobles	P
Butírico	4	0	
Valeriánico	5	0	
Caproico	6	0	
Caprílico	8	0	
Pelargónico	9	0	
Cáprico	10	0	
Láurico	12	0	
Mirístico	14	0	
Miristoleico	14	1	9
Linolénico	18	3	9, 12 y 15
Palmítico	16	0	
Palmitoleico	16	1	9
Margárico	17	0	
Esteárico	18	0	
Oleico*	18	1	9
Araquídico	20	0	
Behénico	22	0	
Lignocérico	24	0	
Linoleico	18	2	9 y 12
Araquidónico	20	4	5, 8, 11 y 14
Erúcico	22	1	13

* También se han encontrado algunos isómeros de posición del oleico, como el vaccénico en 11.
P = Posiciones del enlace doble.

Lo que se obtiene es el análisis global de la mezcla de todos los ácidos grasos que forman parte de la grasa y que estaban libres o combinados en los distintos glicéridos que la constituyen.

Las grasas con predominio de ácidos insaturados son líquidas a 25 °C y suelen llamarse, más específicamente, aceites. En ellas, abundan el ácido oleico y el linoleico, con menos del 20% de ácidos saturados. Son los aceites vegetales de oliva, girasol, soja, etc.

Las grasas con cantidades del orden del 30-80% de ácidos grasos saturados, son sólidas y constituyen los sebos y mantecas animales y algunas vegetales, como las de cacao y palmiste.

Algunos aceites contienen cantidades importantes de ácido linolénico, tres veces insaturado; constituyen los aceites secantes, que se oxidan y polimerizan al aire, por lo que se emplean para obtener barnices. El más importante es el de semilla de lino (aceite de linaza), que contiene cerca del 50% de ácido linolénico.

Un grupo de grasas, como las de coco y de palma, se caracteriza por su abundancia en ácido laúrico (C_{12}) y son muy saturadas y estables. Además, por su poder espumógeno, son muy apreciadas para la fabricación de jabones finos.

En el Cuadro 5.4 se da la composición en ácidos grasos de algunas grasas importantes, que están en orden decreciente de insaturación. Esta se mide por el índice de iodo (II), que es el número de cg de iodo que se adicionan a los enlaces dobles por cada gramo de grasa, en condiciones normalizadas, y representa el valor medio de insaturación de los distintos glicéridos existentes en la grasa.

Para determinar el II, se satura una cantidad pesada de la grasa con una solución medida de I_2. El iodo en exceso se valora contra tiosulfato y se calcula los cg de I_2 absorbidos por gramo de grasa.

El índice de iodo del triglicérido del ácido oleico sería de 86,01, el correspondiente al trilinoleico, de 173,21 y el del trilinolénico, de 261,61, como puede calcularse fácilmente.

El grado de insaturación es una característica fundamental de los aceites. De las semillas descritas anteriormente, la que da el aceite más insaturado es la de lino; los aceites menos insaturados son los de cacahuete, algodón y oliva, y el aceite de soja ocupa un lugar intermedio (véanse los índices de iodo). El aceite de cacahuete es rico en ácido oleico y, en este aspecto, se parece al aceite de oliva. Los de algodón, soja y lino son muy ricos en ácidos poli-insaturados. Es característico del aceite de soja, su alto contenido en linoleico, y el aceite de linaza es especialmente rico en linolénico. El aceite de linaza es fuertemente secante y los de algodón y soja son semisecantes. El aceite de oliva tiene menor proporción de poli-insaturados.

En ácidos saturados, el aceite más rico es el de algodón, y el más pobre es el de linaza. Los

de cacahuete y soja ocupan una posición intermedia. El aceite de oliva tiene menos ácidos saturados que el de algodón, pero más que los de soja y cacahuete.

Son característicos el ácido araquídico del aceite de cacahuete, el mirístico del algodón, el palmítoleico del de oliva y el erúcico en el de colza.

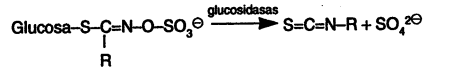
De las grasas sólidas vegetales, la más saturada es la de semilla de palma y luego la de cacao.

Los puntos de fusión son más altos en las grasas más saturadas.

En el Cuadro 5.4 se muestra la proporción de ácidos saturados e insaturados, en varias grasas, y también el p.f. y el II. En el Cuadro 5.5 se incluyen los ácidos típicos de algunas grasas.

Son datos destacables: las altas proporciones de ácidos laúrico y mirístico en los aceites de coco y de palmiste; las proporciones altas y equilibradas de palmítico, esteárico y oleico de la manteca de cacao donde, entre los tres, suman más del 95% del total; el predominio del palmítico entre los saturados y del linoleico entre los insaturados, en los aceites de girasol, soja, maíz y algodón, del linolénico en el lino y la presencia del erúcico en el aceite de colza. Este ácido se considera nocivo para la salud y se han desarrollado variedades de colza, llamadas "canola" que sólo contienen entre el 0,5 y el 2%.

Por otra parte, la semilla de colza contiene tioclanglucósidos que se hidrolizan por acción enzimática, se descomponen y pueden dar isofiocianatos tóxicos que pasan al aceite.



5.2.2. *Distribución de los ácidos grasos en las posiciones alfa y beta de la glicerina*

La distribución de los distintos ácidos grasos entre los carbonos 1, 2 y 3 de las moléculas de glicerina puede dar lugar a un gran número de glicéridos distintos. En realidad las grasas naturales son mezclas muy complejas de glicéridos. En estos estudios los glicéridos se suelen nombrar con las iniciales de los ácidos (PPP = tripalmitina; PLO = Palmitil, linoleil, oleilglicérido, OLLn = oleil-linoleil, linolenil glicérido, etc.).

Las tres posiciones no están ocupadas al azar en las grasas naturales. Las posiciones 1 y 3 están esterificadas, preferentemente, con ácidos palmítico y esteárico y con los de más de 18 carbonos. La posición 2 está esterificada, preferentemente, por ácidos de 18 carbonos no saturados. La grasa de cerdo es una excepción, en la que la posición 2 está ocupada preferentemente por ácidos saturados. Así, por ejemplo, en el aceite de soja el 65% de los glicéridos son insat.-insat.-insat., el 4% son sat.-insat.-sat. y el 31% son insat.-insat.-sat. En cambio, no son apreciables los glicéridos sat.-sat.-insat., e insat.-sat.-insat. Al contrario, en la grasa de cerdo hay un 47% de insat.-sat.-insat. y un 21% de sat.-sat.-insat. Por esta causa, la grasa de cerdo tiene propiedades reológicas diferenciadas (apartado 5.11, página 218). La distribución influye también en el punto de fusión.

Para distinguir los ácidos fijados en posición 2, se realiza una hidrólisis de la grasa con lipasa

CUADRO 5.4. Ácidos saturados e insaturados, P.f. e II de varias grasas.

Punto de solidificación aproximado (°C)	Aceite	Ácidos saturados (%)	Oleico (%)	Linoleico (%)	Linolénico (%)	Índice de iodo
–25	Lino	8	20	25	45	185
–17	Girasol	10	30	60	4	135
–16	Soja	14	22	55	8	130
–12	Germen de maíz	14	24	57	1	125
– 5	Algodón	27	20	50	1	105
– 3	Salvado de arroz	16	45	25	5	103
– 2	Cacahuete	18	55	28	1	95
0	Oliva	12	78	9	1	85
+22	Cacao	60	36	3	1	35
+25	Palmiste*	80**	18	1	—	20

* De semilla de palma. Hay otro aceite de palma, obtenido de la cubierta del fruto, que es mucho más insaturado y no contiene ácido laúrico.
** Ácido laúrico: 50%.

CUADRO 5.5. Proporción de ácidos grasos (respecto al total de éstos) en varios aceites y grasas vegetales*. Valores medios aproximados.

	Ácidos grasos típicos o abundantes de varias grasas vegetales												
	1	2	3 a)	3 b)	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Caprílico 8-0												6	9	
Cáprico 10-0												5	5	
Laúrico 12-0												48	46	
Mirístico 14-0							2		5			16	18	
Palmítico 16-0	6	7	5	3	11	12	23	10	43	14	25	8	10	15
Esteárico 18-0	3	5	2	2	4	3	5	3	5		36	4	3	3
Araquídico 20-0		1	1		1	1	2	2	0,5	0,5				0,5
Behénico 22-0								3						
Palmitoleico 16-1(9)						1	2		1	1-2				
Oleico 18-1(9)	16	22	62	27	23	24	19	58	40	72	37	15	7	45
Linoleico 18-2(9-12)	15	65	22	18	53	57	52	23	11	9	5	3	2	27
Linolénico 18-3(9-12-15)	60	1	9	6	8	1			0,5	1				4
Erúcico 22-1(13)			1	25										

1. Lino; 2. Girasol; 3. Colza; 4. Soja; 5. Maíz; 6. Algodón; 7. Cacahuete; 8. Palma fruto; 9. Oliva; 10. Cacao; 11. Palma semilla (palmiste); 12. Coco (copra); 13. Germen arroz.
* Sólo figuran las que están en proporción importante.
a) Variedad canola casi exenta de ácido erúcico.
b) Variedad normal.

pancreática, la cual ataca específicamente, los grupos de éster 1 y 3. Por cromatografía G-L, se determinan los ácidos hidrolizados y por diferencia con los totales se conocen los ligados en posición 2.

Este proceso es la base de un método para detectar grasas esterificadas químicamente, en las que la distribución es al azar.

La distinción de los ácidos que esterifican las posiciones 1 y 3, se hace fosforilando los diglicéridos 1,2 o 3,2 y atacando con fosfolipasas específicas.

Cuando abunda un ácido saturado, como en el aceite de coco, hay una gran proporción de glicéridos SSS (en este caso el láurico). En el aceite de oliva el oleico es ampliamente mayoritario en las tres posiciones (72% en 1, 83% en 2 y 74% en 3) pero en 2 la proporción es mayor y apenas hay un 1% de palmítico; los saturados están casi totalmente en 1 y 3.

La separación de los distintos glicéridos puros es difícil. Mediante cromatografía de lámina delgada, con silicagel+nitrato de plata, se pueden separar glicéridos. Luego, mediante la lipasa pancreática se pueden determinar los ácidos en 1-3 y los ácidos en 2.

Aun limitándose a este conocimiento, el problema es muy complicado; téngase en cuenta que, aún con estas restricciones, un glicérido con tres ácidos diferentes daría 18 isómeros.

Como ejemplo, un aceite bastante insaturado como el de cacahuete (aproximadamente un 20% de ácidos saturados) tiene la siguiente distribución de glicéridos:

SSS	SIS	SSI	ISI	SII	III
1	10	1	1	42	45

Obsérvese que, en los valores mayores, la posición 2 es siempre insaturada.

5.2.3. Los fosfolípidos

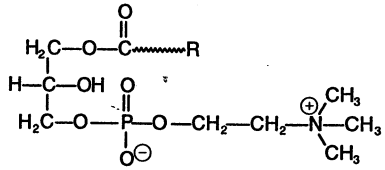
En las grasas vegetales se encuentran, principalmente, los fosfoglicéridos: lecitina, cefalina y fosfatidilinositol y también esfingolípidos. También en este caso la posición 2 está ocupada, preferentemente, por ácidos insaturados.

Por su carácter lipófilo y polar, los fosfolípidos son buenos emulgentes y se obtienen en la industria, a partir sobre todo del aceite de soja.

Son más inestables que los triglicéridos y se oxidan y enrancian con más facilidad, por lo que, en algunos aceites, deben separarse en las operaciones de refinado. En el apartado 5.7.2, página 184, trataremos más extensamente estos productos.

Los fosfolípidos de las distintas grasas se distinguen por la proporción de sus tipos (fosfatidilcolina, fosfatidil etanolamina, etc.) y por sus ácidos grasos. Por ejemplo, los fosfolípidos de la yema de huevo son muy ricos en fosfatidil-colina mientras que los de aceites vegetales son más equilibrados. Todos ellos son importantes emulgentes.

Algunas esterasas específicas, que hidrolizan los fosfolípidos en la posición 2, producen las lisolecitinas, que son hemolíticos potentes. Algunas de estas 2-lecitinasas se encuentran en venenos de serpientes.



5.2.4. El residuo insaponificable

Existe en las grasas un conjunto heterogéneo de sustancias (hidrocarburos, alcoholes largos, esteroles, carotenoides, tocoferoles, etcétera) que se separan en el llamado residuo insaponificable (Figura 5.2).

Para ello se saponifican todos los grupos éster de la grasa, con KOH alcohólica, se evapora el alcohol y quedan la glicerina y las sales de los ácidos grasos, disueltos en la fase acuosa. Si el conjunto se extrae con éter, pasan a éste todos los componentes lipoides que quedan. El producto que resulta, al evaporar el éter, es el residuo insaponificable. El término no es exacto, porque en él están los alcoholes de cadena larga, procedentes de la saponificación de las ceras y también esteroles que, junto con otros libres, estaban esterificados en la grasa original. Sin embargo, el término es de uso general. La cantidad y la composición del residuo insaponificable son características de cada grasa, y algunas de sus propiedades se utilizan con fines de caracterización y para detectar adulteraciones y mezclas.

5.3. Valores nutritivos de los aceites

Las grasas son, fundamentalmente, alimentos calóricos y, en este aspecto, todas las grasas digeribles tienen aproximadamente el mismo valor energético, 9,3 Kcal/g. Pero los ácidos grasos poliinsaturados, que no pueden ser sintetizados por el organismo, deben estar presentes en la dieta para evitar síntomas de carencia y, en este sentido, pueden considerarse como factores vitamínicos.

Además las grasas contienen otros factores vitamínicos importantes.

5.3.1. Los ácidos grasos esenciales

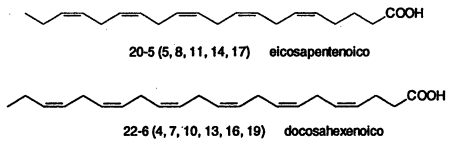
Las ratas alimentadas con una dieta carente de ácidos insaturados, desarrollan síntomas patológicos en sus órganos reproductores, y otros dermatológicos y vasculares, pero no se han descrito estos síntomas carenciales en humanos adultos; sólamente en niños con carencia de grasas, aparecen alteraciones en la piel que se curan con ácidos poliinsaturados.

Esto se debe a que estos ácidos son necesarios para la síntesis biológica de prostaglandinas, las cuales intervienen en diversos procesos fisiológicos esenciales (Figura 5.3).

En el Cuadro 5.5 se puede ver la proporción de ácidos poliinsaturados en aceites de semillas y en el de oliva. También se incluye el de germen de maíz. Se observa que el ácido linoleico abunda en los aceites de girasol, germen de maíz y soja. En éste, también existe una considerable cantidad de ácido linolénico. El más insaturado es el de linaza, que no es comestible.

Los ácidos grasos insaturados de las grasas también influyen en el colesterol de la sangre (apartado 1.7, página 23) y en el depósito de colesterol en la pared arterial (aterosclerosis). Algunas experiencias estadísticas indican que las dietas ricas en ácidos grasos saturados contribuyen a la formación del depósito del colesterol en la capa interna de las arterias, y que una dieta elevada en ácidos poliinsaturados la inhibe. Por esta razón se recomiendan los aceites de oliva, germen de maíz, girasol, etc.

Las dietas ricas en pescados grasos también van asociadas a valores bajos de colesterol en sangre, lo que se descubrió por la baja incidencia de infartos en esquimales consumidores de pescado; esto se debe a dos ácidos grasos muy insaturados el eicosapentenoico y el docosahexenoico.



Ambos tienen un enlace doble en el carbono 3° del extremo no polar y parece que las prostaglandinas derivadas inhiben la alteración de los capilares y la consecutiva formación de trombos.

5.3.2. Los tocoferoles (vitamina E)

Los aceites vegetales son ricos en vitamina E. La forma más abundante y potente de la vitamina E es el alfa-tocoferol (5,7,8-trimetiltocol) (Figura 5.4) (apartado 2.3.3, página 62).

El beta-tocoferol (6,8-dimetiltocol), gamma-tocoferol (7,8-dimetiltocol) y delta-tocofe-

rol (8-metiltocol), etc., tienen también actividad vitamínica y se encuentran, junto con el alfa-tocoferol, en los aceites vegetales (Cuadro 5.6). Los productos más ricos en tocoferoles son los aceites de germen seguidos por el aceite de soja.

No se conoce bien la acción de la vitamina E en la especie humana. En los animales de laboratorio, previene una forma especial de esterilidad con aborto prematuro. En el hombre, parece que disminuye la tasa de colesterol en sangre.

Actualmente se publican muchos trabajos científicos relacionados con la acción antioxidante del alfa-tocoferol en los tejidos animales, de su capacidad de captar radicales peróxido y, con ello, de retrasar el envejecimiento celular. Muchos trabajos clínicos describen efectos beneficiosos del alfa-tocoferol en el sistema cardio-circulatorio, algunos tipos de cáncer, alteraciones de la córnea, etc.

Aparte de la acción vitamínica, la presencia de tocoferoles en los aceites es importante por su acción antioxidante, que frena el enranciamiento de las grasas y la degradación

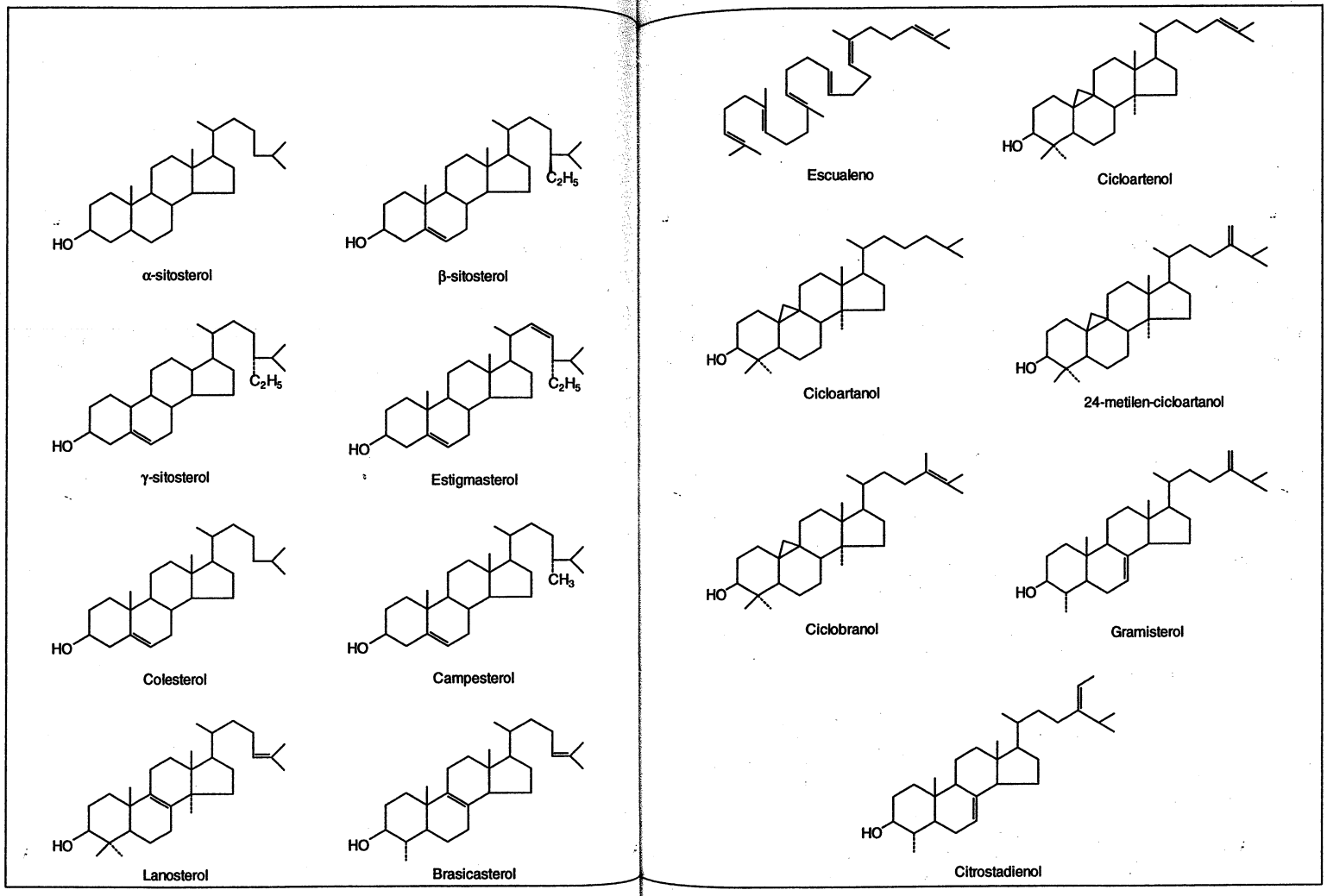


FIGURA 5.2. Componentes del residuo insaponificable de algunos aceites y grasas.

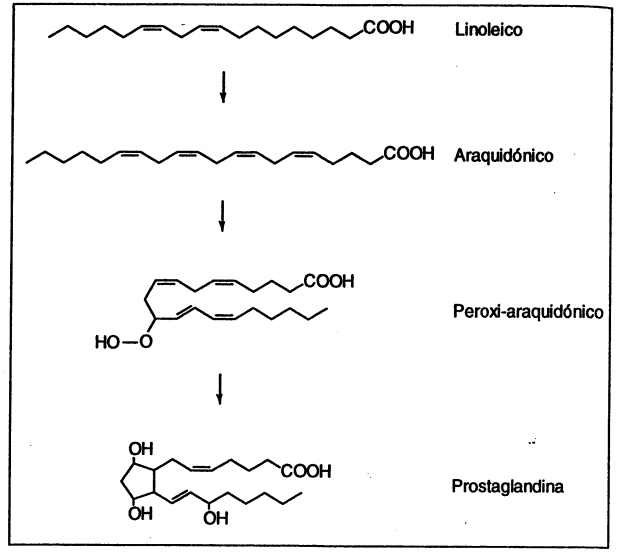


FIGURA 5.3. Pauta biosintética de las prostaglandinas.

CUADRO 5.6. Otros tocoferoles.

Nombre	Sustituyentes en 5, 7 y 8		
Beta-Tocoferol	5 = CH_3	7 = H	8 = CH_3
Gamma-Tocoferol	5 = H	7 = CH_3	8 = CH_3
Delta-Tocoferol	5 = H	7 = H	8 = CH_3
Epsilon-Tocoferol	5 = CH_3	7 = H	8 = CH_3
Zeta-Tocoferol	5 = CH_3	7 = CH_3	8 = H
Eta-Tocoferol	5 = H	7 = CH_3	8 = H

oxidativa de la vitamina A y carotenoides, presentes en los alimentos. El delta-tocoferol es el más activo de los tocoferoles, como antioxidante y como coadyuvante a la mejor utilización de la vitamina A y del beta-caroteno;

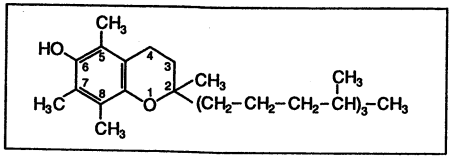


FIGURA 5.4. Estructura del alfa-tocoferol (5,7,8-trimetiltocol).

en cambio, su actividad vitamínica sólo alcanza el 1% de la correspondiente al alfa-tocoferol natural.

5.4. Características fisicoquímicas de las grasas

Existen una serie de constantes e índices que sirven para caracterizar, tecnologicamente, las grasas comerciales.

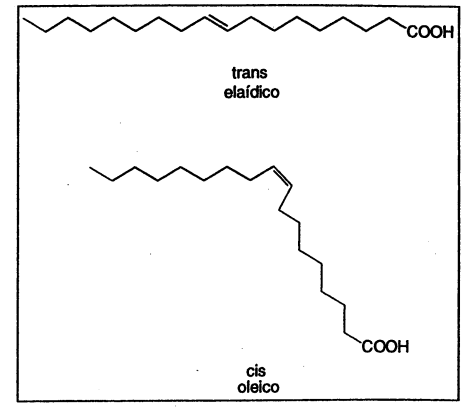
La determinación de los *puntos de fusión y solidificación* está normalizada para las grasas, y sus valores dependen de la proporción de ácidos grasos saturados, de su distribución entre los tres C de la glicerina y de su modo de cristalización.

Las grasas de mayor PM y más saturadas y las que tienen proporciones altas de un solo glicérido (por ejemplo Palmitico-Oleico-Palmítico) o de glicéridos semejantes (por ejemplo con Esteárico-Oléico-Esteárico) funden más alto. Por otra parte, los glicéridos pueden cristalizar en distintas formas, es decir sus moléculas se empaquetan en estructuras cristalinas diferentes que se distinguen por sus espectros de rayos X y tienen puntos de fusión diferentes. Por ejemplo, la triestearina tiene tres formas cristalinas (alfa, beta y beta') que funden respectivamente a 54, 64 y 73 °C.

Cuando en un glicérido insaturado hay formas trans, los p.f. son más altos y se parecen a los glicéridos saturados, puesto que la forma trans no introduce un ángulo en la cadena y no altera el empaquetamiento.

En la industria de las grasas se usa, en muchos casos, la temperatura de solidificación (o cristalización) en lugar de la de fusión. La de solidificación es siempre más baja porque hay un sobreenfriamiento, hasta que se forman microcristales y estos núcleos de cristalización crecen formando la fase sólida.

Las formas cristalinas de las grasas se transforman, y se puede favorecer la más adecuada mediante tratamientos térmicos llamados de "atemperado". Por ejemplo, la forma beta-3 de la manteca de cacao es la adecuada para que el chocolate quede fundido en la boca y se mantenga firme a 25 °C Para que cristalice en esta forma, la manteca se calienta a su p.f. y se enfría rápidamente.



Las grasas naturales son complejas y funden o se solidifican en un intervalo amplio de temperatura; primero funde una parte que disuelve una porción de la parte sólida y, en un margen de temperaturas, hay una parte líquida y otra sólida, con un grado de plasticidad decreciente hasta que toda la grasa esté en fase líquida. El modo de fundir o de solidificar influye decisivamente en las propiedades de los alimentos grasos (chocolates, margarinas, etc.).

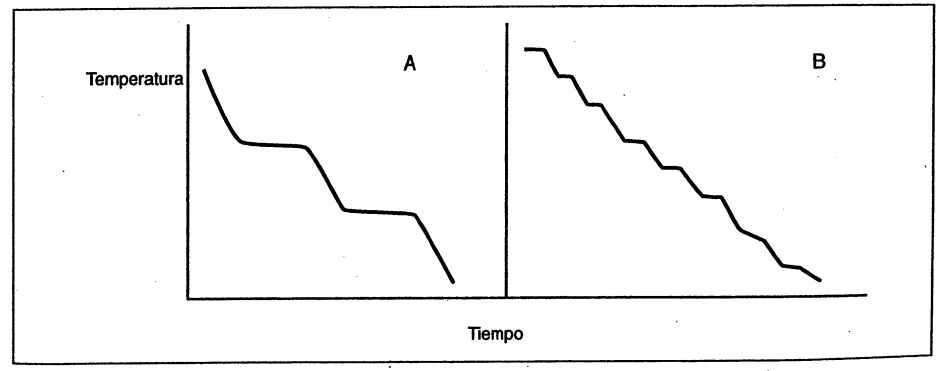


FIGURA 5.5. Curvas de enfriamiento de dos grasas. A: Grasa poco compleja en la que predominan 2 triglicéridos. B: Grasa muy compleja con muchos triglicéridos no predominantes. Los tramos horizontales corresponden a los tiempos de cristalización de triglicéridos puros o muy semejantes.

El *análisis térmico diferencial,* nos da la curva de enfriamiento, en condiciones especiales (Figura 5.5). En un tubo, se coloca la grasa problema y un termopar. En otro, se introduce otro líquido que no solidifique a 0 °C, y otro termopar. Ambas se calientan en baño de agua hirviendo, y se colocan seguidamente en un baño de hielo. Las diferencias registradas entre los dos termopares dan curvas típicas, temperatura-tiempo, que dependen del tipo de cristales que se han formado, con pendientes que señalan la separación de los distintos agregados cristalinos. La estructura cristalina es importante para las aplicaciones industriales de las grasas sólidas (apartado 5.11, página 218).

Las *curvas de dilatación,* que relacionan el volumen específico con la temperatura, sirven para determinar el contenido en sólidos de una grasa semisólida, sobre la base de la diferencia de volumen específico (o densidad) de las fases sólida y líquida. Se realizan con dilatómetros normalizados. Se da, como ejemplo, una curva en la Figura 5.6.

Las curvas que relacionan la proporción sólido-líquido, con la temperatura también tienen mucho interés tecnológico. En la Figura 5.7 vemos las correspondientes a las dos grasas de la Figura 5.5.

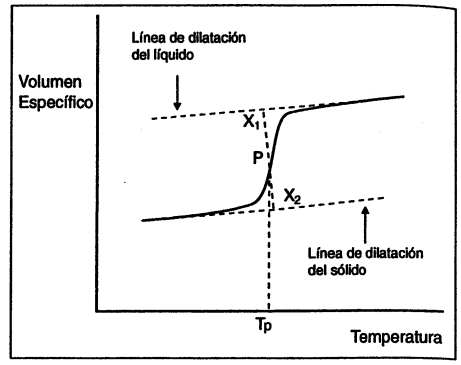


FIGURA 5.6. Curva dilatométrica de una grasa. A la temperatura T_p, el punto P tendrá el siguiente contenido en sólidos:

$$\text{porcentaje de sólidos} = \frac{X_1}{X_1 + X_2} \cdot 100$$

El *"título" de una grasa* es una medida convencional de su dureza. Para determinarlo se saponifica la grasa y se obtiene el conjunto de ácidos grasos. Se funde y se determina su punto de solidificación inicial. Esta temperatura es el "título" de la grasa.

La consistencia, viscosidad, plasticidad, etc., son propiedades importantes para muchas aplicaciones de las grasas en tecnología de alimentos y se evaluan con aparatos normalizados.

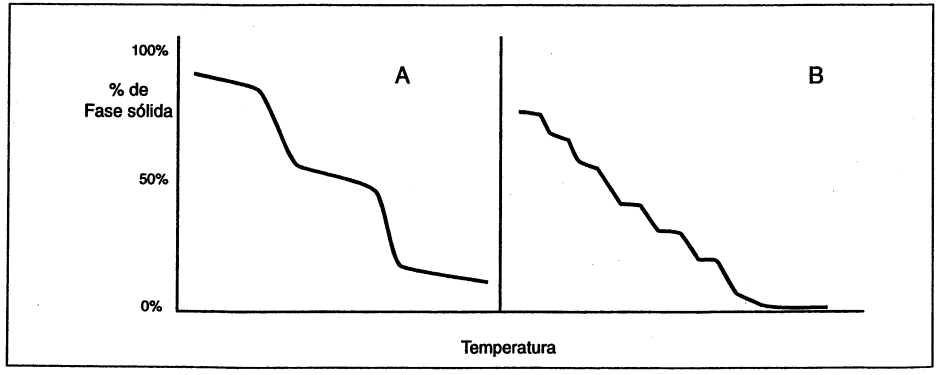


FIGURA 5.7. Curvas que relacionan la proporción de fase sólida con la temperatura, para las dos grasas A y B de la Figura 5.5.

ESQUEMA 5.2. Principales índices físico-químicos de las grasas.

Índice	Calidad que mide	Concepto
Índice de iodo.	Insaturación.	g de I_2 absorbidos por 100 g de grasa.
Índice de refracción.	Insaturación.	Correlación con índice de iodo.
Índice de saponificación.	Proporción de grupos de éster por g de grasa, que depende de la longitud de los ácidos grasos.	mg de KOH necesarios para saponificar 1 g de grasa.
Índice de acetilo.	Grupos –OH libres, en los glicéridos.	Después de acetilar la grasa, mg de KOH necesarios para saponificar los grupos acetato de 1 g de grasa.
Índice de Reichert-Meissl.	Ácidos volátiles esterificados.	Después de saponificar las grasas con KOH y acidificar, se destilan los ácidos con vapor de agua y se valoran los ácidos volátiles destilados de 5 g de grasa.
Título.	Grado de saturación de los ácidos grasos.	Punto de fusión de la mezcla de ácidos grasos constituyentes.
Temperatura de formación de humos.	Calidad para la fritura.	Medida termométrica.
Temperatura de inflamación.	Calidad para la fritura.	Medida termométrica.
Índice de peróxido.	Grado de oxidación.	Reacción con $I^{\ominus}$ y valoración del iodo formado por g de grasa.

La *temperatura de formación de humos* es importante en los aceites para freir, así como el punto de inflamación. La presencia de ácidos grasos libres hace descender ambos índices.

Otros valores interesantes son: el índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificación, índice de acetilo e índice de Reichert-Meissl.

Del *índice de iodo* hemos hablado anteriormente (apartado 5.2.1, página 165). El *índice de acidez* representa la cantidad de ácidos libres en la grasa, y es un factor de mala calidad que indica una hidrólisis previa, por mal almacenamiento de las materias primas y acción de las lipasas o por fabricación defectuosa. Se determina por valoración con hidróxido sódico, y se expresa como porcentaje de ácido oleico.

El *índice de saponificación* es el peso, en mg, de KOH necesario para saponificar un gramo de grasa. El índice de saponificación es menor cuanto más largos son los ácidos grasos componentes de los glicéridos de la grasa.

El *índice de acetilo* depende del número de grupos hidróxilo, y es el número de mg de KOH necesarios para saponificar los grupos acetilo de un gramo de grasa, previamente acetilada con anhídrido acético.

El *índice de Reichert-Meissl* mide los ácidos volátiles, de menos de 12 carbonos, que son arrastrables con vapor de agua después de saponificar y acidificar, y es el número de ml de NaOH N/10 que son necesarios para neutralizar los ácidos volátiles arrastrados de 5 gramos de grasa. El índice RM es especialmente alto en la mantequilla (véase apartado 5.11.5, página 222).

Las cualidades organolépticas, color, aroma y sabor, también son importantes en la evaluación comercial de las grasas, y se determinan según métodos normalizados.

El *índice de refracción* de un aceite depende de su composición en ácidos grasos y aumenta

con la insaturación y con la longitud de la cadena. Hay una correlación entre el índice de iodo y el índice de refracción.

5.5. La aceituna

5.5.1. Estructura y composición

La aceituna es un fruto en drupa en cuyo interior se encuentra el parénquima oleífero, en el que se forman la mayoría de los compuestos que constituyen el "aceite de oliva". La Figura 5.8. representa el esquema de un corte meridiano del fruto. Las grasas se van sintetizando en el fruto muy precozmente y se almacenan como inclusiones celulares.

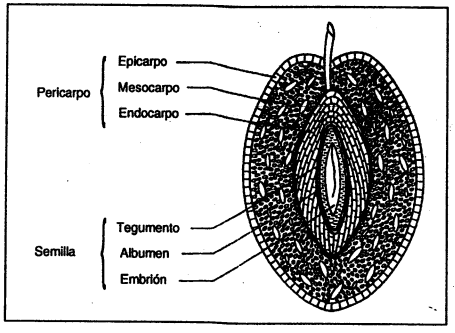


FIGURA 5.8. Esquema de un corte meridiano de la aceituna.

La Figura 5.9 es una microfotografía electrónica, obtenida en el Instituto de la Grasa de Sevilla, de una porción del mesocarpo de aceituna. El fruto del que se tomó la muestra se encontraba en una fase intermedia de su desarrollo, faltándole aún unos cinco meses para su completa maduración.

En la microfotografía pueden observarse los lípidos (teñidos de negro) adheridos a la superficie de partículas celulares o como gotas aisladas más o menos elipsoidales, y están envueltos por una membrana proteica. En estados más avanzados del desarrollo del fruto, las pequeñas

FIGURA 5.9. Microfotografía electrónica de una sección del mesocarpo de la aceituna. (Instituto de la Grasa, Sevilla) (Dr. C. Gómez Herrera).

gotas se van reuniendo en otras de mayor tamaño, fácilmente observables en el microscopio óptico, que se almacenan en la vacuola central.

La aceituna debe recolectarse un poco antes de su completa maduración, para obtener un aceite de buena calidad y fácil conservación.

El peso del fruto puede ser de 1,5 a 10 g, según las variedades, y el hueso representa del 10 al 30% de este peso.

En el Cuadro 5.1 se observa la composición de la aceituna.

5.5.2. Factores fisicoquímicos en el proceso de extracción del aceite de oliva

La aceituna llega a la almazara y, salvo en aquellas zonas en que hay poco olivar, se amontona en patios o almacenes, formando los "trojes". Durante el atrojado pierde agua y tienen lugar procesos fermentivos, más o menos complejos pero siempre altamente perjudiciales para la calidad de los aceites. En ocasiones, el atrojado dura demasiado, alcanzándose temperaturas en el interior de unos 50 °C, cuando el ambiente

se encuentra sólo a unos 10 °C. El principal sustrato de esta fermentación son los azúcares.

Cuando hay desarrollo de microorganismos, la calidad del aceite (estimada por grado de acidez y caracteres organolépticos) empeora.

Las aceitunas, una vez lavadas, se someten a un proceso de molienda, cuyos objetivos son:

1) Romper, completa y adecuadamente las células del parénquima oleífero, sin que se produzca emulsión del aceite, que va separándose.
2) Triturar los sólidos a un tamaño óptimo, para que luego se comporten como un adecuado soporte de filtración.

Al producto molido resultante se le llama "pasta".

La "pasta" está formada por dos fases líquidas, aceite y "alpechín" (líquido acuoso de las aceitunas) parcialmente emulsionadas, y por varios sólidos (partículas de endocarpo, paredes celulares, epicarpo céreo, etc.).

En la pasta se observa un acusadísimo aumento en el tamaño de las gotas de aceite, respecto al que tenían en el interior de las células. Esto es consecuencia de la destrucción de las membranas que mantienen dispersas las gotas de aceite en el citoplasma. Las gotitas, ya sin protección, se reúnen fácilmente en grandes gotas o en una fase oleosa continua. Sin embargo, por acción mecánica, el aceite puede emulsionarse en el alpechín, fijándose proteínas de éste en la superficie de las microgotas oleosas y formándose membranas muy densas de naturaleza lipoproteica.

En el interior de la pasta se encuentran fracciones coloidales proteicas y hemicelulósicas, procedentes de la ruptura de las estructuras celulares. Estos microsistemas pueden presentar todos los pasos intermedios entre lo que se llama "matriz reticular" (entramado estable de micelas macromoleculares lineales) con estructura de gel, y un conjunto de partículas en forma de "dispersión" más o menos fina, carente de rigidez estructural.

En la forma de "matriz reticular", la imbibición de las fases líquidas es muy fuerte, resultando lo que los almazareros llaman "pasta difícil" (es decir, una pasta engorrosa de trabajar en la prensa y que da bajos rendimientos en aceite). En la forma de "dispersión" no gelificada apenas se produce imbibición, separándose bien los líquidos durante el prensado.

Para alcanzar buenos rendimientos en aceite durante el prensado, es preciso preparar adecuadamente la pasta. Para ello, se somete a una acción mecánica, que completa el efecto de la molienda en lo que respecta a la rotura de las células, junto con un batido lento, que favorece la reunión de las gotas de aceite en una fase continua.

El aceite "libre" (es decir, las gotas grandes y las porciones en fases continua) se separan fácilmente, con sólo una presión muy suave, y es el de mejor calidad. Por tanto, el dislacerado y el batido de la pasta han de realizarse procurando obtener la mayor cantidad posible de aceite libre. Muchas veces, el éxito de la extracción depende del tratamiento de la pasta.

El prensado de la pasta se efectúa, ordinariamente, en una prensa hidráulica vertical cuya acción mecánica se aplica sobre el llamado "cargo". Este consiste en una superposición de capachos de dimensiones adecuadas a la plataforma de la prensa, entre los cuales se coloca la pasta después de dislacerada y batida. Los capachos se fabrican de esparto, de fibra de coco, cáñamo, fibras sintéticas, etc. La misión de los capachos es ofrecer una resistencia mayor, al desplazamiento de los sólidos de la pasta, que la que éstos oponen al paso de los líquidos a su través, es decir, estabilizar el medio filtrante del sistema. También se emplean prensas continuas y prensas de bandas.

En estos sistemas se utilizan grandes presiones, cuando realmente la separación del aceite de la pasta debe exigir mucha menos energía. Las grandes presiones utilizadas con prensas no se emplean en separar el aceite que, por el "batido", ya está liberado de los tejidos, sino

en agotar la fase acuosa ligada al sistema hidrófilo de la pasta.

Se ha demostrado que un tratamiento de ésta, con enzimas pectolíticos y proteolíticos, mejora el rendimiento en aceite.

El líquido que se separa, llamado "mosto oleoso", está formado por aceite y alpechín, en dos fases continuas, junto con una emulsión del primero en el segundo. El resto de la pasta, que queda entre los capachos (del orden del 30 al 40% del peso inicial de pasta), forma el orujo.

Como es natural, el grado de agotamiento del orujo es tanto mayor cuanto más elevada haya sido la acción mecánica aplicada al final de la prensada. Sin embargo, como la presión de imbibición de los coloides de la pasta suele ser muy elevada, pasado cierto límite, un aumento de presión en la prensa hidráulica no trae consigo un incremento sensible en la cantidad de mosto separado.

Los rendimientos en aceite son muy variables. Suelen oscilar entre 15 y 24 Kg por cada 100 Kg de pasta inicial. Esto supone la separación del 80 al 95% del aceite total contenido en el fruto.

En el sistema Alfin, el aceite se separa cuando la pasta pasa sobre una superficie de acero perforada. Por las propiedades tensoactivas de los componentes de la pasta, frente al acero y al aire, el aceite pasa con fluidez a través de la lámina filtrante, preferentemente al ser mojada por éste, mientras que las gotas de alpechín no la atraviesan.

Para obtener la mayor calidad de aceite en las mejores condiciones, las almazaras importantes centrifugan, a la salida de las prensas, el mosto oleoso, el cual se compone de un 30-40% de aceite, de un 60-70% de alpechín y de una proporción variable de productos sólidos, arrastrados durante la prensada. La simple decantación dura mucho tiempo y tiene el peligro de que se produzcan, en el alpechín, procesos microbianos y enzimáticos, perjudiciales para la calidad del aceite. Por eso se utilizan centrífugas separadoras.

La centrifugación, por enérgica que sea, no puede dejar el alpechín libre de aceite, debido al elevado poder emulgente de aquél para la fase oleosa. Las proteínas disueltas estabilizan las pequeñas gotas de aceite que se encuentran dispersas (originariamente en las células o formadas artificialmente durante el proceso de prensado). En la superficie de las gotas microscópicas se forma una membrana haptógena, de naturaleza lipoproteica, similar a las que protegen las gotas de grasa de la leche. En la Figura 5.10 se da un esquema muy simplificado de estas membranas.

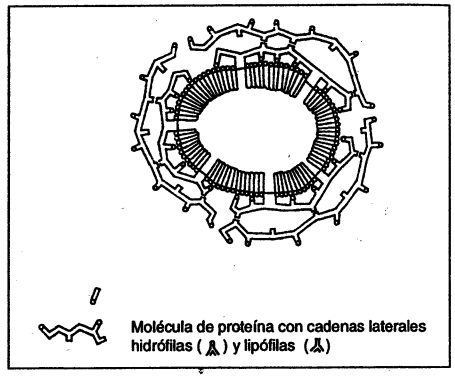


FIGURA 5.10. Esquema de la membrana haptógena de las gotas de aceite (según Martínez Moreno, 1972).

La Figura 5.11 muestra la microfotografía electrónica de un racimo de gotas, dispersas en un alpechín centrifugado. La existencia, en el racimo, de gotas comprimidas, es una demostración de la estabilidad de las membranas que las envuelven. Las gotas, en el alpechín, están dispersas con mucha mayor estabilidad que en el fruto, donde la membrana es mucho más tenue.

La liberación de este aceite emulsionado, para que forme una capa oleosa recuperable, tiene gran interés económico. Aparte de los tratamientos enzimáticos citados, se han propuesto dos caminos para desestabilizar la emulsión:

La adición de alquilarilsulfonatos y otros tensioactivos, al alpechín, produce la rotura de las membranas y la separación del aceite. El escaldado previo de las aceitunas con vapor, desnaturaliza las proteínas y reduce el poder emulgente del alpechín.

Los iones metálicos pesados, existentes en el alpechín, se fijan selectivamente a las lipoproteínas de las membranas, comunicando densidades, a estas últimas, del orden del 1,35. Si el tamaño de la gota es suficientemente pequeño, la densidad del conjunto "gota-membrana" puede resultar igual o superior a la del alpechín (de 1,03 a 1,07), siendo nulo, en estos casos, el efecto de la centrifugación.

En el fondo de los depósitos de aceite se decantan unas "borras" que se utilizan en jabonería. El aceite que contienen representa el 1,5% de la producción total, y su recuperación es difícil.

La composición en ácidos grasos del aceite de oliva se presentó en el Cuadro 5.5.

No todos los ácidos grasos se encuentran formando glicéridos. Siempre hay una cierta cantidad de ácidos libres, debidos a procesos lipolíticos de naturaleza química o enzimática que tienen lugar en el fruto, en la pasta, en el mosto oleoso y en los depósitos en que se conserva el aceite. Hasta el presente, la acidez de un aceite de oliva es el factor que determina "oficialmente" su calidad y su precio, y suele ser inferior al 1%.

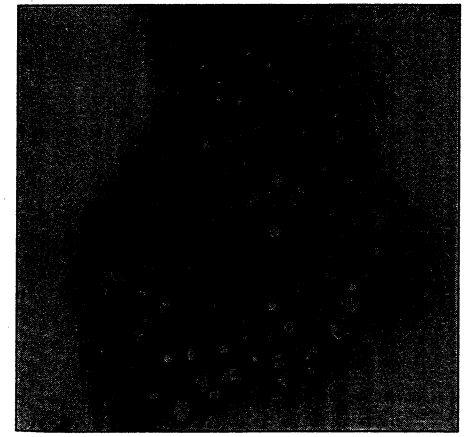


FIGURA 5.11. Microfotografía electrónica de un racimo de microgotas suspendidas en un alpechín centrifugado (Instituto de la Grasa, Sevilla).

En el aceite de oliva se encuentran, además, una serie de componentes, tales como escualeno, sitosteroles, tocoferoles, vitaminas, clorofila, etc. La composición del residuo insaponificable se da en el Cuadro 5.7.

CUADRO 5.7. Composición de los residuos insaponificables de aceite de oliva y orujo (porcentaje en peso). Valores medios.

Componentes	Oliva	Orujo
Hidrocarburos saturados	7,0	8,2
Escualeno e insaturados	30,0	10,1
Ceras	—	2,4
Esteres de esteroles	—	1,2
Alcoholes grasos	—	15,3
Alcoholes triperpénicos	9,2	9,1
Esteroles	16,8	24,8
No identificados	36,4	26,9

El hueso de la aceituna también contiene aceite. La presencia de éste no perjudica sensiblemente la calidad y la estabilidad del aceite procedente del mesocarpo y su proporción, en el aceite separado de la pasta, suele ser inferior al 1%.

5.5.3. El aceite de orujo y otros subproductos

El residuo sólido que queda en los capachos después de prensar la "pasta", está formado por los residuos sólidos celulares y por la semilla triturada y de él se obtiene un aceite industrial por extracción con disolventes (apartado 5.7, página 185).

El aceite obtenido a partir del orujo es más coloreado que el aceite de oliva, su densidad es ligeramente superior y su índice de iodo menor. Los disolventes extraen, además, resinas, compuestos insaponificables y mono- y diglicéridos.

En el aceite de oliva virgen el insaponificable supone sólo un 0,5-1,5%, mientras que en los aceites de orujo de extracción puede llegar hasta el 2,5%. Las diferencias en la composición de ambos insaponificables son también notables, como puede apreciarse en el Cuadro 5.7.

La fracción de hidrocarburos insaturados se compone casi totalmente de escualeno. Este hidrocarburo, altamente insaturado ($C_{30}H_{50}$) (Figura 5.2), fue considerado, durante algún tiempo, como un componente típico del aceite de hígado de tiburón, hasta que, en 1935, fue identificado en el insaponificable del aceite de oliva. El contenido en escualeno de este aceite es notable (alrededor de 350 mg por 100 g de aceite) y constituye un dato tan característico que la determinación del "índice de escualeno" ha sido una práctica corriente, en la identificación del aceite de oliva.

Por otra parte, en el orujo, por la acción de enzimas y microorganismos a la temperatura de la masa, se produce la hidrólisis de los glicéridos, con producción de gran cantidad de ácidos grasos libres.

Como otras materias grasas, los aceites de orujo y los de oliva de baja calidad se emplean en la industria para la obtención, por hidrólisis, de glicerina y ácidos grasos. También se usan en la preparación de lubricantes, barnices, alcoholes grasos, etc., y en la obtención de grasas hidrogenadas.

Una de las aplicaciones más importantes de los aceites de orujo no refinables, es la fabricación de jabones comunes.

Los alpechines, una vez desprovistos más o menos completamente de su aceite, solían arrojarse al desagüe general de la almazara. Sin embargo, contienen una serie de sustancias que pueden aprovecharse para diversas aplicaciones (Cuadro 5.8) y son altamente contaminantes, por su alta demanda biológica de oxígeno (DBO).

Después de neutralizados con cal, pueden utilizarse como abono mezclándolos con las aguas de riego. Una forma más elaborada de utilización es la preparación de levaduras, empleando como sustrato el alpechín, para el desarrollo de Torula utilis u otras especies, con lo que, al mismo tiempo, se obtiene un pienso proteico y se depura el líquido residual rebajando su DBO a límites tolerables para su vertido a los ríos.

CUADRO 5.8. Composición del alpechín.

Componentes	Porcentaje
Agua	80-85
Azúcares totales	2,0-8,0
Sustancias nitrogenadas	1,2-2,4
Acidos orgánicos	0,5-1,5
Polialcoholes	1,0-1,5
Mucílagos y pectinas	1,0-1,5
Grasas	0,1-1,0
Sustancias minerales	1,5-2

Las borras suelen emplearse para la fabricación de jabones comunes, y el orujo desengrasado suele servir de combustible para la pequeña industria.

Contiene un 5% de cenizas muy ricas en potasio, cuya utilización como abono puede tener interés.

5.6. Semillas oleaginosas y sus aceites

Las semillas oleaginosas que más se producen en el mundo son la soja, el cacahuete, el algodón y el lino. Son de menor producción el girasol y la colza.

La soja se cultiva para forraje y para la obtención de la semilla, destinada principalmente a la producción de aceite para alimentación. Una parte considerable de la cosecha de cacahuete se utiliza para la obtención de aceite, y menores cantidades se utilizan como alimento preparado en distintas formas, como cacahuete pelado y tostado, manteca de cacahuete, etc. El algodón se cultiva principalmente por su fibra y la semilla descascarada se dedica a la obtención de aceite. El peso de la cáscara supone algo menos de la mitad del total de la semilla. El lino también se cultiva, como el algodón, para obtener su fibra, y su semilla se utiliza para obtener aceite por prensado. El aceite de linaza ha sido, durante mucho tiempo, la fuente más importante de barniz secante para la industria de pinturas, y también se usa, en gran cantidad, en la fabricación de linóleo y tintas para imprenta.

5.6.1. Componentes de las oleaginosas. Valor nutritivo

En el Cuadro 5.1 se da la composición global aproximada de las semillas oleaginosas más importantes. La soja tiene más proteína y menos aceite que las demás semillas oleaginosas. Sus proporciones de cenizas y extracto libre de nitrógeno (ELN) son relativamente elevadas. El cacahuete pelado tiene una elevada proporción de aceite (alrededor del 40%) y de proteínas, poca fibra y cenizas, y una mediana proporción de hidratos de carbono determinables como ELN y constituidos, principalmente, por azúcares y almidón. El cacahuete, el algodón y la colza son semillas más ricas en aceite. El girasol se distingue por su alto ELN.

En el Cuadro 5.5 vemos la composición en ácidos grasos de los aceites de semillas.

Las semillas oleaginosas son buenas fuentes de vitaminas del grupo B, pero la harina de soja es pobre en tiamina, riboflavina y niacina. La harina de cacahuete se caracteriza por sus elevados niveles de niacina y de ácido pantoténico y niveles adecuados de tiamina y riboflavina. La almendra de la semilla de algodón se caracteriza por su riqueza en tiamina y riboflavina (Cuadro 5.9).

CUADRO 5.9. Contenido vitamínico de la harina de las principales semillas oleaginosas (µg/g).

Semilla	Beta-caroteno	Tiamina	Riboflavina	Niacina	Ácido pantoténico
Soja	0,20	5,24	3,74	35,20	15,20
Cacahuete	—	6,54	4,70	155,00	48,20
Algodón	0,18	12,26	8,16	40,80	12,70
Lino	0,24	11,68	5,50	44,50	6,40

5.6.2. Componentes tóxicos naturales o contaminantes en las oleaginosas

En las semillas oleaginosas se encuentran algunos productos tóxicos. Uno de los mejor estudiados es el gosipol, de la semilla de algodón (Figura 5.12), compuesto fenólico que se encuentra en proporciones del 0,4 al 1,2% en la semilla y del 0,05% en el aceite sin refinar. El gosipol, en su forma natural, es tóxico y disminuye el valor biológico de las proteínas de la harina de semilla de algodón, por reaccionar con los grupos amino de la lisina. Se ha desarrollado un proceso de extracción para eliminar el gosipol y también variedades que no lo producen.

Es conocido el bajo nivel nutritivo de las proteínas en la soja cruda, y es obligatoria la inactivación por calor de la harina de soja que se utiliza para piensos o alimento.

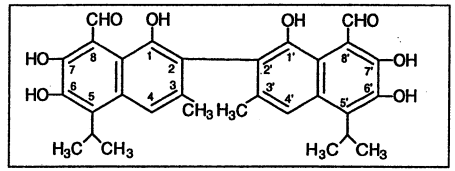


FIGURA 5.12. Estructura del gosipol.

En efecto, la incorporación de soja cruda a la dieta produce un retraso en el crecimiento. Diversas experiencias con animales demostraron que la adición de caseína o L-cisteína no mejora el rendimiento y que, en cambio, la aplicación de calor a la soja cruda produce un incremento en el valor de las proteínas y hace desaparecer los efectos nocivos. Esto se debe a la presencia, en dicha semilla, de una sustancia inhibidora de la tripsina que disminuye la digestibilidad de todas las proteínas. Este inhibidor es una globulina, con un peso molecular de alrededor de 24.000.

El valor del turtó de soja depende, en gran parte, de que haya sido sometido a un tratamiento térmico adecuado. En este caso, el test indicador de suficiente tratamiento es la comprobación de la inactivación de la ureasa.

La ureasa existe en proporción notable en la soja cruda y se destruye por un tratamiento térmico, al mismo tiempo que el inhibidor de la

tripsina. La ureasa se valora haciendo actuar la harina sobre un sustrato de urea y determinando el amoniaco formado. También puede medirse el aumento de pH producido por el NH_3. El test de ureasa negativo indica la inactivación de la proteína inhibidora de la tripsina.

Otras proteínas de leguminosas y cereales, con propiedades notables, son las hemaglutininas o lectinas, que aglutinan los hematíes in vitro y estimulan la división de los linfocitos (apartado 4.5, página 145). Es muy confusa su posible toxicidad cuando se ingieren con los alimentos, pero se les atribuye una acción inhibidora del crecimiento sobre animales y también una disminución del valor biológico de las proteínas.

Mucho más temibles son las toxinas producidas por hongos que se desarrollan, en condiciones favorables, sobre las semillas almacenadas. Pueden producir intoxicaciones graves al hombre y al ganado y también, a través de éste, contaminar la leche y la carne, produciendo enfermedades de difícil identificación. En las semillas oleaginosas, las más conocidas y frecuentes son las aflatoxinas. Con este nombre se denomina a un grupo de toxinas muy activas, derivadas de la cumarina y producidas por algunas razas del Aspergillus flavus. El desarrollo de este moho, en las harinas de cacahuete destinadas para pienso, ha producido graves problemas de intoxicación en el ganado. La temperatura óptima de crecimiento es de 33 °C, y se desarrolla en harinas y semillas almacenadas en ambientes cálidos y húmedos. En algunos casos se ha encontrado el Aspergillus flavus en el arroz.

El riesgo de contaminación es mayor en el intervalo que va de la recolección al secado, especialmente en las semillas afectadas por lesiones mecánicas.

Su detección se realiza merced a su fluorescencia. Para ello, se desengrasa previamente la semilla y se extrae la toxina con metanol; a continuación, se realiza una purificación de la misma, se aísla por cromatografía en papel o en lámina delgada y se observa la presencia de las manchas fluorescentes, mediante luz ultravioleta.

Se han identificado catorce especies químicas de aflatoxinas, de estructuras semejantes entre sí. La más abundante es la B_1, cuya estructura puede verse en la Figura 5.13. Produce intoxicaciones en el ganado a concentraciones de 500 μg/Kg o menos. Por otra parte, produce cáncer en el hígado a concentraciones de 1-20 μg/Kg, siendo uno de los cancerígenos más activos que se conocen. En estudios epidemiológicos, se ha asociado la incidencia de cáncer de hígado, en poblaciones humanas, con la contaminación de alimentos con A. flavus.

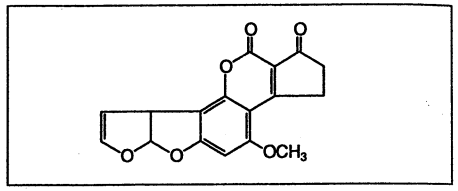


FIGURA 5.13. Aflatoxina B_1.

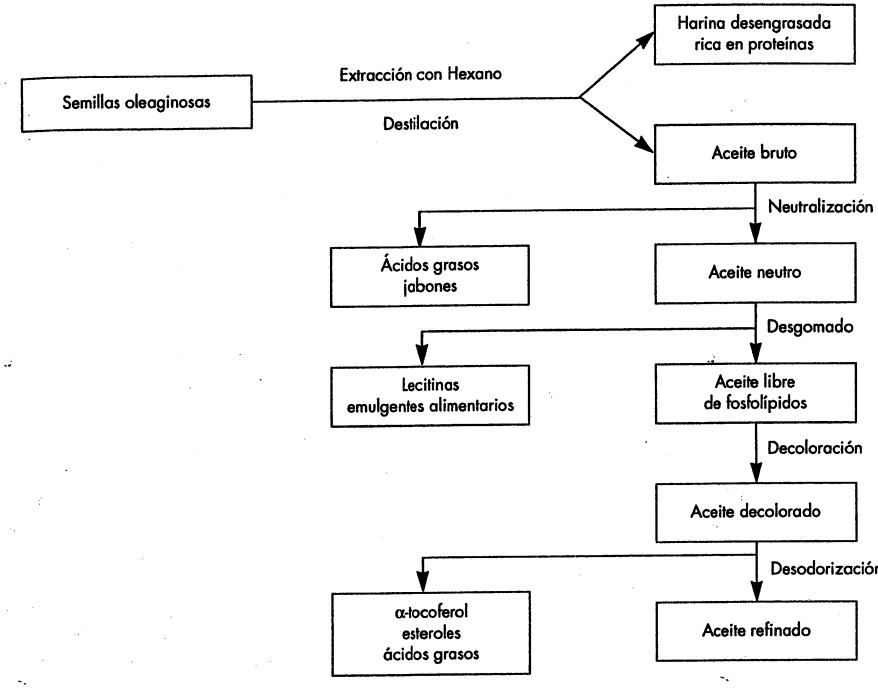
Se han ido descubriendo otras muchas toxinas de hongos (micotoxinas) de distintas especies.

El conocimiento de las toxinas que pueden contaminar los alimentos es uno de los campos más importantes de la ciencia alimentaria, y también de los más oscuros y necesitados de investigación.

5.7. Aspectos químicos de los procesos industriales de extracción, refinación e hidrogenación de aceites

Los aceites vegetales, una vez extraídos, suelen someterse a procesos de refinado para mejorar sus propiedades organolépticas o de conservación. Además, grandes sectores industriales transforman los aceites mediante procesos químicos; en la industria de alimentos, el más importante es la hidrogenación, para obtener grasas semisólidas a partír de aceites líquidos.

ESQUEMA 5.3. Proceso industrial de refinación de los aceites de semilla.



5.7.1. Extracción

El beneficio de los aceites de semillas se puede realizar por prensado o por extracción con disolventes. Ambos procesos han alcanzado una gran perfección y se usan en todo el mundo.

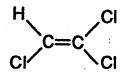
Para obtener un buen rendimiento, por prensado, dejando poco aceite en la harina residual, es necesario aplicar grandes presiones y para ello se usan, generalmente, las prensas de tornillo llamadas "expellers". Estas producen presiones de hasta 2.500 Kg por cm^2, y la harina residual contiene del 2 al 4% de aceite. Con estas presiones se desarrolla mucho calor y se aumenta mucho la temperatura de la masa, lo que da lugar a la desnaturalización de las proteínas, alteración de algunos componentes y oscurecimiento del aceite.

Algunos de estos efectos, como la inactivación de enzimas que alteran las harinas, o de los inhibidores de las proteolíticas y digestivas o la destrucción de tóxicos, son favorables; otros son desfavorables y deben tenerse en cuenta. Algunas industrias realizan un preprensado a menor presión y una extracción con disolven-

tes, para agotar el aceite; esta doble operación es más rentable con las semillas muy ricas en aceite. Estas prensas suelen trabajar a unas 500 atmósferas.

La extracción con disolventes exige instalaciones costosas, una ingeniería depurada para evitar las antieconómicas pérdidas de los disolventes que son muy volátiles, una cuidadosa eliminación de los residuos de éstos en el aceite, cuando el disolvente destila de su mezcla con el aceite extraído o "miscella", y su recuperación a fondo de la masa sólida extraída. El mayor desarrollo de esta tecnología se debe a la importancia alcanzada por la soja.

Para la buena eficacia de la extracción, las semillas se escaldan y se laminan, en forma de escamas. Antiguamente, los disolventes más utilizados eran el sulfuro de carbono y el tricloroetileno:



El primero es extraordinariamente inflamable y maloliente; el segundo ataca al hierro de las instalaciones, por la labilidad de uno de sus átomos de Cl, y además deja, en las harinas, residuos clorados que son tóxicos.

Actualmente, el disolvente que se utiliza es el "hexano" comercial. La industria de extracción por disolventes se ha desarrollado, en gran parte, por haber dispuesto en los últimos años de este disolvente, abundante y económico, producido por la industria petrolífera en condiciones de pureza adecuadas para este objeto. Las refinerías ponen en el mercado una fracción de petróleo, bien cortada, que destila en un intervalo de 10°, está compuesta principalmente por n-hexano y no deja residuo en la destilación.

El "hexano", cuyas propiedades físicas se indican en el Cuadro 5.10, se ha convertido en el principal disolvente para la obtención de aceites de semillas por su coste relativamente bajo, por sus condiciones de destilación y por su bajo calor de evaporación, que hace económica su recuperación. El n-heptano y las mezclas de heptano y hexano también se utilizan en algunas fábricas.

CUADRO 5.10. Propiedades físicas del hexano comercial.

Peso específico	0,6769
Temperatura de ebullición (°C)	65-75 °C
Calor específico	0,527
Calor latente de vaporización	79,400 Kcal/Kg

El carácter poco polar de los hidrocarburos hace que la extracción de las grasas sea muy selectiva y por ello los aceites obtenidos con hexano son muy puros.

El hexano, como todos los hidrocarburos volátiles, es inflamable y forma mezclas explosivas con el aire. Las plantas extractoras, para disminuir el riesgo de incendio y explosión, se montan al aire libre, en zonas bien aisladas y ventiladas.

Después de la limpieza, cocción en algunos casos, y secado, las semillas se trituran y se reducen a sémolas (pelletización) con el fin de que el hexano circule bien por el lecho de extracción y haya mucha superficie de contacto entre las fases.

La disolución de aceite en hexano, se llama miscela y, después de recuperar el disolvente por destilación, ha de agotarse completamente para dejar el aceite puro; esto suele hacerse inyectando vapor de agua.

La harina extraída está empapada con mucho hexano que ha de recuperarse mediante un sobrecalentamiento y condensación de los vapores. A la harina desengrasada suele llamarse "turtó", palabra procedente de las tortas que quedan al prensar las semillas con prensas hidráulicas.

5.7.2. Refinación de los aceites

Excepto algunos finos, como el de oliva virgen, los aceites contienen impurezas que deben ser eliminadas. El proceso de purificación se llama refinación. Refinar un aceite es someterlo a una serie de operaciones para eliminar las impurezas y conseguir mejores propiedades organolépticas.

A veces la refinación sólo exige una clarificación del aceite para eliminar sustancias en suspensión, pero generalmente es necesario someterlo a diversas operaciones para separar fosfátidos, ácidos grasos libres, materias colorantes y sustancias que comunican mal olor y sabor desagradable. Los procesos que se siguen son los siguientes:

a) Neutralización. La neutralización puede hacerse en caldera por cargas o en proceso continuo.

La desacidificación por cargas se hace añadiendo al aceite una solución de hidróxido sódico, al 12-15%, en la proporción estequiométrica deducida de una valoración previa. Esta operación se lleva a cabo en una caldera provista de agitador y calefacción con vapor. La lejía se añade lentamente y, al principio, se forma una emulsión en el aceite que luego se rompe, formándose gránulos de jabón en pasta. La temperatura se eleva progresivamente y los gránulos de pasta se van uniendo, para formar granos cada vez más densos, pasando entonces la mezcla a los decantadores o a centrífugas. En ellos se separa el aceite de la pasta.

En la operación se producen pérdidas por saponificación. La cantidad de aceite saponificado por la sosa cáustica depende de varios factores, entre ellos de la concentración de ésta y del tiempo que está en contacto con el aceite. Mediante el empleo de centrífugas se puede disminuir el tiempo de contacto y, por tanto, reducir esta saponificación. Igualmente, mediante la centrífuga se puede disminuir la cantidad de aceite ocluido por la pasta. De aquí la importancia de este aparato en la refinación de los aceites.

El aceite decantado o centrifugado retiene aún residuos de jabón y debe someterse a un lavado, con agua, para clarificarlo, cuidando que no se formen emulsiones. El uso de centrífugas también mejora y acelera esta fase.

Las pastas separadas contienen el jabón formado al reaccionar los ácidos grasos libres con la sosa cáustica, el formado por saponificación de una pequeña proporción de aceite, el aceite ocluido y emulsionado en la pasta, fosfátidos y materias colorantes e impurezas sólidas. Sirven para ser incorporadas a la fabricación de jabones o para obtener una mezcla de ácidos grasos, por acidificación.

En las instalaciones continuas, el aceite, disuelto en hexano, entra en un reactor de neutralización con agitación, junto con NaOH acuoso y alcohol; de allí pasa a un decantador que separa la fase alcohólica de la hexánica. Esta pasa a la destilación del disolvente y la fase alcohólica, que contiene los jabones, se destina a recuperar el alcohol por destilación y a obtener ácidos grasos por acidificación de los jabones.

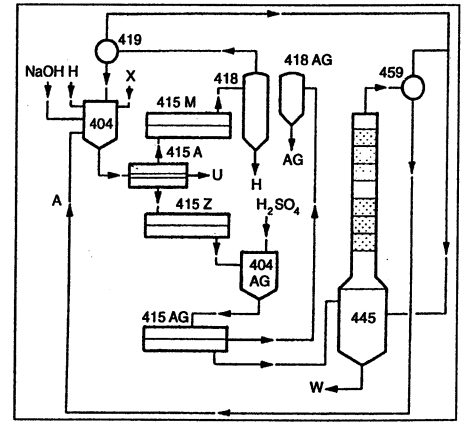


FIGURA 5.14. Esquema de una instalación de neutralización de aceites De Smet.
404 = Mezclador, 415 = Lavador-decantador, 415 M = Fase hexano, 415Z = Fase alcohol, 418 = Evaporador, 419 = Condensador, 445 = Columna rectificadora,459 = Condensador, U = Mucílagos, AG = Ácidos grasos, H = Aceite, Z = Jabón, M = Miscela, W = Efluente, X = Hexano, A = Alcohol.

Existen también instalaciones que eliminan los ácidos grasos del aceite directamente, por destilación a vacío (p. ej., del ácido esteárico = 196 a 2 mm de Hg).

b) Decoloración. El aceite neutro y lavado pasa al proceso de decoloración, que se realiza añadiéndole una tierra adsorbente que puede ser arcillosa o silícea. Las tierras decolorantes suelen ser arcillas naturales adsorbentes, trituradas y tamizadas, o arcillas activadas por un tratamiento con ácido clorhídrico o sulfúrico diluidos, seguido de un lavado con agua para eliminar el ácido, secado y trituración. Las tierras activadas son más efectivas para la eliminación de la clorofila y de otros colorantes básicos. La más utilizada es la bentonita, formada principalmente por silicatos de aluminio hidratados de estructura montmorillonítica. El tratamiento ácido sustituye una parte de los cationes por hidrógeno.

El aceite y la tierra se agitan, durante un cuarto de hora, a unos 80-90 °C. La cantidad de tierra decolorante necesaria depende de la cantidad de color del aceite y del grado de decoloración que se quiera obtener. Una cantidad normal es el 5%. Cuando se desea eliminar mucho color se añade, además, carbón decolorante en cantidades del orden del 0,3%. Durante el tratamiento en caliente debe evitarse la acción del O_2, que produce pardeamientos. En muchas instalaciones la operación se hace en vacío. El aceite decolorado se filtra, mediante un filtro prensa, y la tierra usada se desecha.

La Figura 5.15 representa el espectro del aceite de soja, antes y después del tratamiento con tierras absorbentes. Puede verse la absorción característica entre 660 y 670 nm y la acusada disminución de la absorción en la región del rojo.

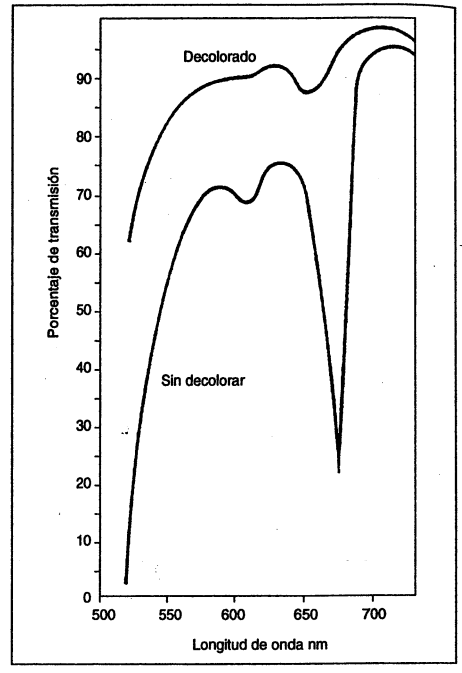


FIGURA 5.15. Efecto de la decoloración sobre el espectro de transmisión de un aceite de soja.

En la decoloración también se absorben muchas impurezas residuales, incluso metales; sin embargo, algunos colorantes son difíciles de eliminar por absorción. La clorofila se fija muy bien a las arcillas ácidas y los carotenoides oxhidrilados son absorbidos por las neutras y básicas. En cambio, el beta-caroteno y sus análogos no polares se fijan mal. Además, en el almacenamiento de algunos aceites blanqueados, pueden formarse nuevos productos colorantes, por ejemplo, por oxidación de los tocoferoles a quinonas o por reacciones del gosipol, en el caso del aceite de algodón.

En las instalaciones modernas la decoloración se hace en proceso continuo y, al final, se utilizan dos filtros-prensa, uno en uso y otro en limpieza, alternativamente (Figura 5.16).

c) Desgomado. Los fosfátidos y glicolípidos, que se extraen de las semillas disueltos con el aceite, pueden eliminarse de él por la operación de desgomado. Esta es importante porque estos compuestos se alteran con mayor facilidad que los triglicéridos y adquieren sabores extraños.

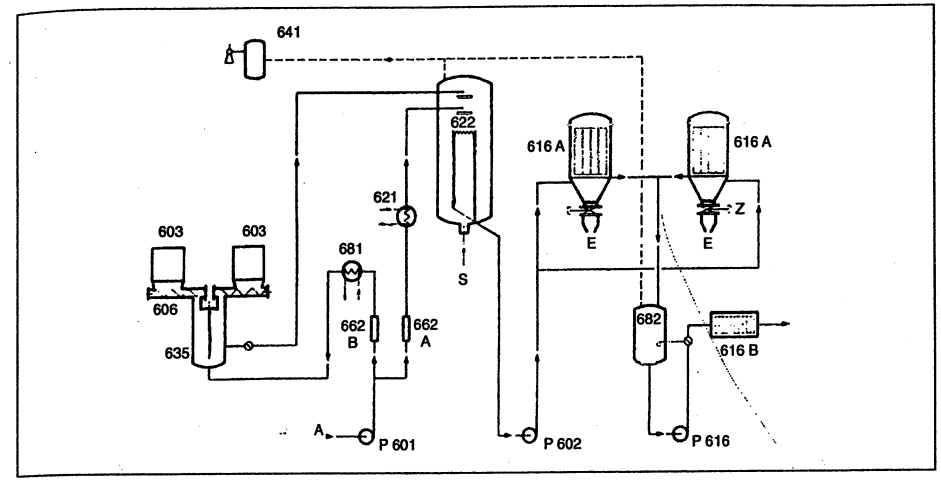


FIGURA 5.16. Esquema de una instalación de decoloración de aceites D Smet.
A = Entrada del aceite, 603 = Depósito de tierra, 606 = Dosificadora de tierra, 622 = Decolorador, 616A = Filtro automático, 616 B = Filtro de seguridad, 621 = Precalentador, 635 = Mezclador, 641 = Dispositivo de vacío, 681 = Precalentador, 682 = Depósito de nivel constante, P622 = Bomba de extracción, P 601 = Bomba de alimentación, 662 = Caudalímetro, B = Salida de aceite decolorado, S = Inyección de vapor, E = Salida tierras usadas, Z = válvula automática, 616 = Enfriador.

El proceso de desgomado consiste en tratar el aceite con agua o vapor, con lo que los fosfátidos se hidratan y se hacen insolubles en la fase grasa. La operación se realiza en tanques dotados de un agitador, para incorporar el agua añadida en proporción de un 2%, a una temperatura de 70 °C aproximadamente o en forma de vapor, produciéndose, de este modo, una rápida hidratación de los fosfátidos. Desde el tanque de mezcla, el aceite pasa a una centrífuga de gran velocidad, en la que se separan los fosfátidos, junto con el agua en exceso, del aceite desgomado.

Los fosfátidos obtenidos se deshidratan hasta reducir la humedad a un valor inferior al 0,5%. El producto deshidratado contiene otros lípidos e impurezas y suele llamarse lecitina de soja, aunque la lecitina es sólo uno de sus componentes. Para obtener un producto con un color más claro, la lecitina se trata con agentes blanqueantes, como H_2O_2.

La principal fuente de fosfátidos es el aceite de soja y, en segundo lugar, el de germen de maíz. El aceite de oliva no contiene prácticamente fosfátidos y, por tanto, no se somete al desgomado.

Las lecitinas obtenidas tienen valor comercial y se aplican, por su carácter emulgente, en diversas industrias de alimentación (chocolate, panadería fina, etc.).

d) Desodorización. El aceite decolorado se desodoriza, a vacío, en un recipiente donde se calienta a 150-160 °C, mientras se le pasa, además, una corriente de vapor directo. Este vapor arrastra las sustancias volátiles, dejando el aceite prácticamente inodoro y con un sabor suave. La operación dura 3 o 4 horas y es la

más larga de todas las de refinación. En los desodorizadores continuos el aceite cae, en lámina delgada, en una torre con calefacción, a vacío y vapor de agua a contracorriente (Figura 5.17).

Durante la desodorización, el aceite está sometido a una elevada temperatura durante un tiempo prolongado, y hay que evitar en ella todo contacto con el oxígeno que produce oxidaciones indeseables; por ello, el vapor que se pase debe estar desaireado, no debe haber entradas de aire y el vacío debe ser muy elevado. Esto se consigue con sistemas de eyectores de vapor en cascada, que alcanzan los 5 mm de Hg A veces se añaden secuestradores (ésteres del ácido cítrico) para impedir la acción catalítica de los iones metálicos. En la operación se destruyen también los peróxidos. El aceite se enfría a continuación, también bajo vacío, antes de ponerlo en contacto con el aire, para evitar reacciones oxidativas.

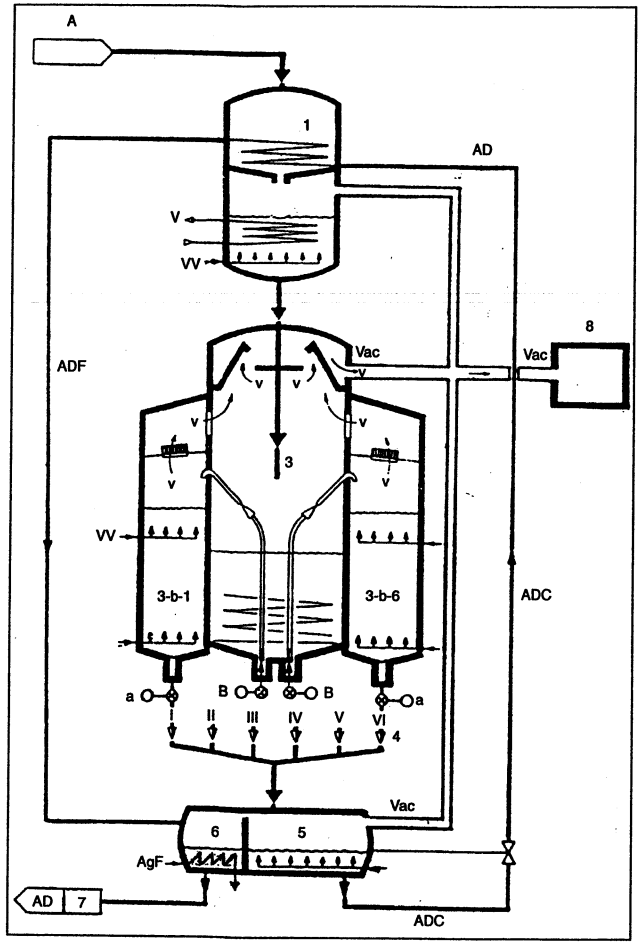


FIGURA 5.17. Esquema de un desodorizador de aceites De Smet.
A = Entrada aceite, 1 = Desgasificador - Primer calentamiento, 2 = Segundo calentamiento, V = Vapor por serpentín, VV = Vapor vivo, Vac = Vacío, 3 = Desodorizador, 3a = Depósito central con serpentín calefactor, 3b-1 a 3b-6 = Compartimentos desodorizadores periféricos n.ª 1 a 6, B = Bombas para impulsr el aceite desde el depósito central a los periféricos, 4 = Descarga desde los compartimentos periféricos al depósito regulador 5, 5 = Depósito regulador con vacío y vapor vivo, ADC = Aceite desodorizado caliente que se enfría en el precalentador 1, ADF = Aceite desodorizado preenfriado que va al enfriador final 6, 6 = Enfriador final del aceite con serpentín de agua fría, AgF = Agua fría, 7 = Filtros, 8 = Instalación de recuperación de compuestos destilados (ácidos grasos y otros) y bombas de vacío, AD = Aceite desodorizado.

En las buenas instalaciones con alto vacío, destilan también ácidos grasos, esteroles, escualeno y tocoferoles; estos productos tienen valor comercial y pueden recuperarse del condensado obtenido en la desodorización (Figura 5.18).

La neutralización de aceites con más de un 12% de ácidos grasos libres es complicada, porque la abundante pasta formada es difícil de separar y las pérdidas son grandes. En estos casos, los métodos de neutralización no resultan

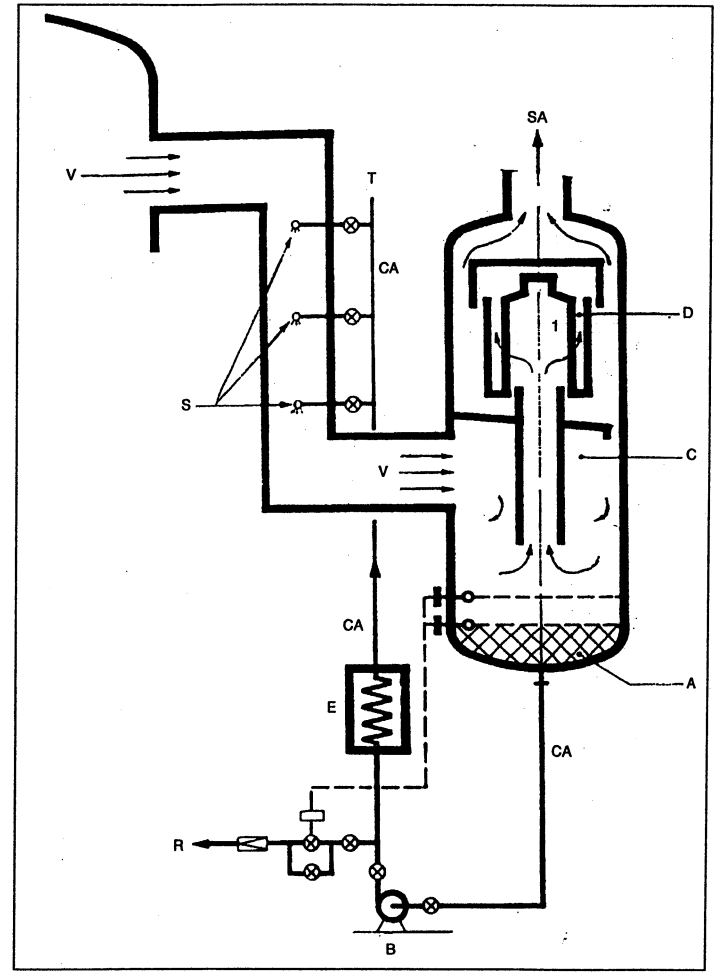


FIGURA 5.18. Recuperación de condensados en un desodorizador de aceite De Smet.
1 = Dispositivo para condensar y separar componentes del aceite arrastrados por el vapor, V = Vapor de agua sobrecalentado que viene del desodorizador, y arrastra los componentes destilados del aceite, A = Ácidos grasos condensados (contienen componentes del insaponificable), CA = Circulación de ácidos grasos, B = Bomba de circulación de los ácidos grasos condensados, E = Enfriador de los ácidos grasos, S = Duchas pulverizadoras de los ácidos grasos fríos que condensan y disuelvan los componentes destilados del aceite, T = Termómetro, C = Ciclón separador de componentes condensados, D = Dispositivo para retener microgotas de ácidos grasos suspendidas en el vapor de agua, SA = Salida de vapor de agua hacia los condensadores barométricos productores del vacío.

económicos y la desacidificación se hace por destilación a vacío elevado, en un proceso semejante a la desodorización. Este procedimiento se basa en que los ácidos grasos libres pueden destilarse a un vacío elevado, por arrastre con vapor de agua, mientras que las grasas neutras no destilan. Para eliminar la totalidad de los ácidos grasos, sin deteriorar el aceite, se utiliza un vacío de 3 a 5 mm de Hg, calentándose el aceite a una temperatura de 180-240 °C.

e) Otros procesos de refinación y mejora. Otros procesos de refinación o de mejora de los aceites son la *reesterificación* y la *"hibernación"*.

1) La desacidificación se puede realizar también por reesterificación de los ácidos libres con glicerina, mediante calor y catalizadores (Cl_2Zn). En este proceso se producen transesterificaciones e isomerizaciones que alteran la naturaleza de los glicéridos originales, y que son detectables analíticamente. La distribución de los ácidos grasos en los glicéridos que resultan de la reesterificación no es la misma que la de los glicéridos naturales, y ello puede detectarse mediante la lipasa pancreática (apartado 5.2.2, página 168). Al mismo tiempo se produce una isomerización cis-trans del ácido oleico a elaídico (elaidización). La presencia de este último puede detectarse por el espectro infrarrojo. La adición de aceites reesterificados a los aceites naturales se considera fraudulenta en muchas legislaciones.
2) El aceite de mesa debe mantenerse claro y brillante, sin solidificarse o enturbiarse a temperaturas de refrigeración. Para producir un aceite con estas características es necesario, en algunos casos, precipitar previamente los componentes de punto de fusión altos (glicéridos de ácidos grasos saturados, esteroides, etc.), separándolos por filtración. Algunos aceites contienen una cantidad considerable de sustancias cristalizables, que precipitan en los refrigeradores y durante el invierno, y no permite la preparación de mayonesas estables al frío.

   La precipitación se hace en grandes depósitos, mantenidos en cámaras refrigeradas. En algunas instalaciones, la cristalización se hace con la solución en hexano, y en este caso los sólidos precipitados cristalizan en forma más compacta, dura y fácil de separar. La masa separada se conoce como "estearina".

   El aceite "hibernado" debe ser capaz de superar el "test del frío", que consiste en mantener una muestra en un baño de hielo fundente a 0 °C, donde el aceite debe permanecer transparente durante cinco horas y media.

f) Transesterificación. Cuando se calienta un glicérido natural con un catalizador, su ordenación específica pasa a una mezcla de ordenaciones al azar, por transposición de los ácidos grasos. Por ejemplo:

–Palm		–Palm		–Palm		–Palm		–Ol
–Ol	→	–Ol	+	–Palm	+	–Palm	+	–Ol
–Palm		–Palm		–Ol		–Palm		–Palm

Del mismo modo, una mezcla de dos glicéridos da lugar a otra mezcla compleja al azar; un ejemplo muy significativo es el siguiente:

–Estear	–Estear	–Estear	–Ole
–Estear	–Estear	–Estear	–Estear
–Estear	–Estear	–Ole	–Ole
	(1/8)	(1/4)	(1/8)
+ →			
–Ole	–Estear	–Ole	–Ole
–Ole	–Ole	–Ole	–Ole
–Ole	–Estear	–Estear	–Ole
	(1/8)	(1/4)	(1/8)

Estos reajustes influyen mucho en las propiedades físicas de las grasas; así, la mezcla de triestearina y trioleina tiene tendencia a cristalizar, mientras que la mezcla transesterificada, más compleja, tiene un p. de f. más bajo y no produce cristales granulosos. El proceso se realiza a temperaturas entre 50 y 100 °C y el catalizador más usado es el metoxilato sódico (H_3CONa); en algunos casos se usan aleaciones de Na-K, finamente divididas, y siempre la grasa debe estar seca y sin ácidos libres, para que no se inactive el catalizador que, al fin de la reacción, se destruye con agua. La transesterificación tiene aplicaciones diversas: obtención de grasas plásticas no cristalizables; desdoblamiento de la manteca de cerdo en una grasa sólida y un aceite culinario; obtención de margarinas de características especiales de fusión, etc. (apartado 5.11.4, página 221).

Transesterificación dirigida. Otra aplicación del proceso es la separación de grasas de p.f. más alto, desplazando el equilibrio hacia ellas. Para este fin, la reacción se lleva a temperatura baja, cercana a la de fusión de la grasa deseada, de modo que, en la transesterificación al azar, los glicéridos más saturados, que se van formando, se solidifican y se separan de la fase reaccionante. Así, en un ejemplo simplificado, con un glicérido de la grasa de cerdo, sucedería:

–Ole	Catal	–Estear	–Ole
–Estear	⟶	–Estear +	–Ole
–Ole	Temp. baja	–Estear	–Ole
		1/3	2/3
		sólido	líquido

5.7.3. Hidrogenación de los aceites

La saturación con hidrógeno de los enlaces dobles, en los glicéridos con cadenas de ácidos grasos insaturados, da lugar a la elevación del punto de fusión (endurecimiento de las grasas) y, naturalmente, a la disminución del índice de iodo. Esta es la base de la fabricación de margarinas. La saturación se produce por reacción de los aceites con hidrógeno, en presencia de un catalizador de níquel.

Los aceites más utilizados son los de soja, colza y pescado; estos últimos, sobre todo, en los países del norte de Europa donde existen grandes fábricas de harina de pescado y el aceite es un subproducto abundante.

El níquel catalítico, finamente dividido de color negro, se obtiene precipitando una sal soluble de Ni, en forma de carbonato o hidróxido, en presencia de Kieselgur u otros soportes; después de filtrada, la mezcla sólida se calcina y se reduce con hidrógeno a temperatura elevada. También se obtiene reduciendo formiato de níquel suspendido en aceite.

La reacción de saturación es exotérmica y se realiza a presión y temperaturas elevadas, manteniendo en íntimo contacto el aceite, el hidrógeno y el catalizador sólido.

Se utilizan alrededor de 500 g de Ni por tonelada de aceite.

En la hidrogenación, el índice de iodo va disminuyendo y los ácidos araquidónico, linolénico, linoleico, oleico, palmitoleico, etc., se van transformando en los saturados correspondientes. Cuando la hidrogenación es completa, el índice de iodo se hace cero y todos los ácidos grasos son saturados, pero este límite no se alcanza en la operación industrial.

La reacción de hidrogenación es selectiva y los ácidos grasos más insaturados tienen tendencia a reaccionar primero. En la Figura 5.19 se representan las modificaciones que tienen lugar durante la hidrogenación selectiva del aceite de soja. En primer lugar, se hidrógena el ácido linolénico a linoleico. El ácido linoleico está transformándose en ácido oleico cuando todavía existe ácido linolénico, pero la transformación del ácido linoleico en ácido oleico se completa, prácticamente, antes de que comience la formación de ácidos saturados.

La razón de que el linolénico se hidrogene preferentemente se debe a la mejor unión del sistema de tres enlaces dobles con la superficie del catalizador.

Esta selectividad se usa para hacer hidrogenaciones parciales selectivas de aceites, como el de soja, que tienen mucho linolénico, bajar su proporción en favor del linoleico y del olei-

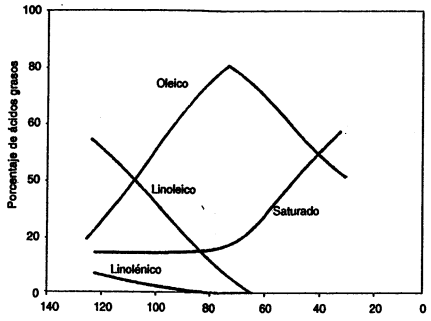


FIGURA 5.19. Efecto de la hidrogenación sobre la composición en ácidos grasos del aceite de soja.

co y mejorar la estabilidad frente a la oxidación.

Cuando se hidrogena el ácido linolénico, según sea el doble enlace que se sature primero, y por emigraciones, dará lugar a ácido linoleico (9-10 y 12-13) o isolinoleico (otras posiciones) y, a su vez, estos podrán dar ácido oleico (9-10) o isooleico (otras posiciones). Además, pueden formarse isómeros trans por la acción del catalizador. Por otra parte, se producen reacciones de hidrogenación-deshidrogenación que dan lugar, también, a desplazamientos de dobles enlaces y a isomerizaciones cis-trans. Por tanto, en las grasas hidrogenadas existen glicéridos que son isómeros, de posición y geométricos, de los naturales. Recordemos que los isómeros todo trans funden más alto que los cis. De hecho, la proporción de isómeros trans influye mucho en la elevación del punto de solidificación de las grasas hidrogenadas. La transformación se manifiesta, también, en la disminución del índice de refracción. La hidrogenación puede dirigirse, selectivamente, mediante el empleo de catalizadores específicos.

No se dispone de información suficiente sobre el efecto metabólico de estas grasas que tienen ácidos grasos isoméricos, distintos de los naturales.

El color de los aceites disminuye considerablemente durante la hidrogenación, debido a la desaparición de grupos cromóforos, por la reducción de dobles enlaces, por ejemplo en los carotenoides. Al mismo tiempo, aumenta la estabilidad frente a la oxidación (apartado 5.8.2, página 198).

El aceite seco se mezcla con el catalizador y se introduce en el reactor, en el que se calienta con agitación; cuando ha alcanzado una temperatura adecuada, se inicia la introducción del hidrógeno a presión. Si el catalizador se usa para tratar más de una carga de aceite, puede ser necesario aumentar el porcentaje del níquel usado en la última carga, debido a que tiende a perder parte de su actividad con el uso continuado.

El aceite, el gas y el catalizador deben entrar en contacto íntimo, para lo cual se necesita una agitación enérgica. La temperatura del proceso varía según el aceite utilizado y el grado de hidrogenación que se desea obtener, y oscila entre los 100 °C y los 225 °C, y la presión de 1 a 4 atm. La hidrogenación es un proceso exotérmico y, por ello, la temperatura del aceite irá aumentando a medida que la reacción avanza. Para mantener la temperatura deseada se hace circular agua a través de unos serpentines de refrigeración.

El hidrógeno se absorbe rápidamente al principio, lo que se manifiesta por la caída de la presión en el reactor que exige nueva adición de gas. Para seguir el curso de la reacción se extraen periódicamente muestras y se mide su índice de refracción.

Cuando se ha alcanzado el grado de hidrogenación deseado, se cierra la entrada de gas, se enfría la mezcla sin bajar del punto de fusión y se filtra, en un filtro prensa, para recuperar el catalizador y obtener grasa limpia, que se deja solidificar.

El índice de refracción varía según el número de enlaces dobles presentes y, por tanto, es una función del índice de iodo, en un determinado aceite. Para aceites distintos, el valor absoluto del índice de refracción depende del índice de iodo y del peso molecular medio de los glicéridos y, por ello, varía algo de unos aceites a otros, para un mismo grado de saturación. La

hidrogenación se sigue por la variación del índice de refracción.

Las modificaciones en la consistencia que tienen lugar durante la hidrogenación de los aceites, pueden medirse por la temperatura de fusión. En la Figura 5.20 se observa la relación entre el índice de iodo y las temperaturas de fusión y congelación del aceite de soja, hidrogenado a distintas temperaturas.

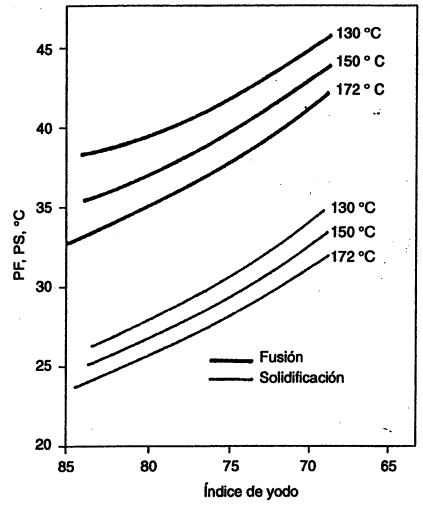


FIGURA 5.20. Efecto de la temperatura de hidrogenación sobre la consistencia del aceite de soja (PF) (PS).

El níquel es el catalizador más usado, pero se han desarrollado varios otros que conducen la hidrogenación por vías peculiares; el Pt y el Pd son catalizadores muy activos que funcionan a concentraciones del orden de mg/Kg. El Pt da lugar a pocos corrimientos de enlaces dobles. El Pd produce muchas isomerizaciones de este tipo y a las formas trans.

El cobre finamente dividido, sobre sílice, y las mezclas de CuO y Cr_2O_3 son muy selectivos para hidrogenar el linoleico en presencia de oleico, sin formar esteárico y con pocas isomerizaciones. Los compuestos carbonílicos de cromo, Cr $(CO)_3$; de hierro, Fe $(CO)_5$, y de cobalto, $Co_2(CO_8)$, son catalizadores homogéneos, por ser solubles en los aceites. Los primeros producen corrimientos de enlaces dobles, con tendencia a la conjugación (9-10 y 11-12). El cromo-tricarbonilo apenas produce isómeros trans, lo que es útil, cuando no se desean obtener puntos de fusión altos.

Con catalizadores selectivos se pueden obtener aceites de una composición predeterminada. Así, un aceite cuya composición en ácidos grasos es parecida a la del aceite de oliva, se obtiene por hidrogenación del aceite de soja con catalizador Cr $(CO)_3$.

5.8. Alteraciones de las grasas

Los aceites y grasas, extraídos o como constituyentes de los alimentos, sufren alteraciones que dan lugar a cambios de sabor, aromas extraños o a la formación de compuestos tóxicos.

Las alteraciones más importantes son: la hidrólisis enzimática, que libera ácidos grasos; la oxidación enzimática; el enranciamiento químico oxidativo y las isomerizaciones y polimerizaciones debidas a temperaturas altas.

Los aceites más insaturados son más inestables.

5.8.1. Alteraciones enzimáticas

a) Lipasas y fosfolipasas. En las semillas oleaginosas crudas existe una notable cantidad de lipasas activas, cuya misión fisiológica es la digestión de las grasas durante la germinación. Al triturar las semillas se desencadena la acción lipásica y los aceites de la harina se hidrolizan y acidifican.

Se conocen gran número de lipasas, cuyas acciones específicas son muy variadas, tanto res-

pecto a los glicéridos como respecto a la posición que hidrolizan o al ácido que separan preferentemente. Las enzimas existentes en las semillas y frutos oleaginosos son mezclas complejas, de especificidad múltiple, que producen la hidrólisis total de los glicéridos. Ya hemos visto anteriormente como la especificidad de la lipasa pancreática, para las posiciones 1 y 3, sirve para el estudio de la estructura de los glicéridos y para distinguir las grasas naturales de las reesterificadas.

La velocidad de hidrólisis de los lípidos por las lipasas disminuye a temperaturas bajas y las harinas oleaginosas son más estables cuando se almacenan a menos de 0 °C. También en la aceituna almacenada en los trojes, suceden fenómenos análogos.

El efecto de los ácidos grasos libres sobre el sabor y el aroma depende de la longitud de sus cadenas. Los de menos de 12 átomos de carbono producen sabores acres y aromas desagradables. Los de más de 12 átomos de carbono sólo producen acidez pero, si son insaturados, se enrancian con más rapidez. En todos los casos, para la obtención de aceites de calidad hay que evitar la acción previa de las lipasas en la semilla. En los aceites para freír, la presencia de 1% de ácidos grasos disminuye, en 70 °C, la temperatura de formación de humos.

Las fosfolipasas pueden atacar a los fosfoglicéridos, separando los ácidos grasos de las posiciones 1 y 2, hidrolizando el enlace éster del fosfórico con la glicerina o del fosfórico con la colina (o sus análogos). Una de las fosfolipasas más conocidas es la fosfolipasa A2, aislada del veneno de serpientes y del de abejas, la cual hidroliza el grupo éster en posición 2 de la lecitina. El compuesto que resulta, llamado lisolecitina, es hemolítico (Figura 5.21). Otras fosfolipasas son específicas para los otros enlaces.

b) Lipoxidasas y peroxidasas. Las lipoxidasas catalizan la peroxidación de los carbonos insaturados de los ácidos grasos por el O_2. El mecanismo de acción de una lipoxidasa se muestra en la Figura 5.22. Los productos de oxidación son similares a los que se forman en el enranciamiento químico de las grasas. Se produce un corrimiento de enlaces, que quedan en forma conjugada.

Se encuentran abundantes lipoxidasas en la soja y otras leguminosas, y en los gérmenes de trigo, arroz y maíz. Algunas son específicas para los ésteres y otras para los ácidos libres. Unas peroxidan, preferentemente, la posición 9, y otras, la posición 13.

Aún a niveles de alteración bajos, los productos de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados dan lugar a sabores y olores desagradables, a costa de la desaparición de los ácidos grasos esenciales. La transformación de los peróxidos en compuestos carbonílicos se estudia en el apartado siguiente. Además, ciertas peroxidasas existentes en los vegetales son capaces de traspasar el oxígeno de los peróxidos formados por la lipoxidasa a otros sustratos, tales como los carotenoides, los cuales quedan oxidados, destruidos y decolorados.

Las peroxidasas transfieren oxígeno de los peróxidos a un sustrato oxidable. Los peróxidos formados por las lipoxidasas son buenos suministradores de oxígeno en las reacciones

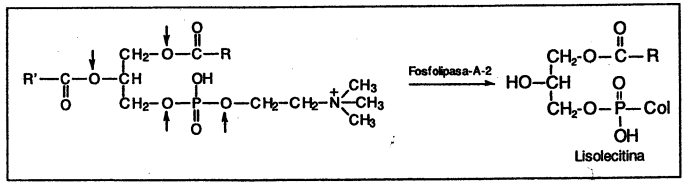


FIGURA 5.21. Acción de la fosfolipasa A-2 (las flechas indican los puntos de ataque de otras distintas fosfolipasas específicas).

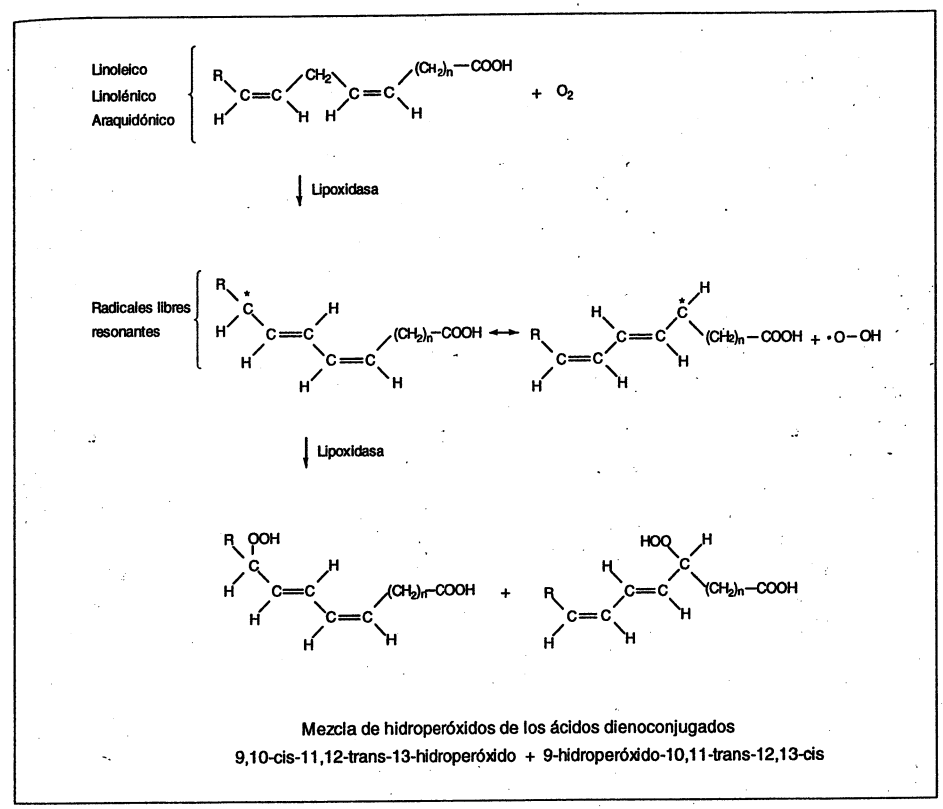


FIGURA 5.22. Acción de la lipoxidasa sobre los ácidos insaturados en presencia de O_2.

catalizadas por peroxidasas y pueden servir también para oxidar nuevas moléculas de ácidos grasos insaturados.

Por otra parte, la oxidación de los ácidos insaturados, cualquiera que sea su causa, va acompañada por la destrucción de las vitaminas liposolubles y de algunas hidrosolubles. El tocoferol desaparece prácticamente, antes de que la rancidez sea detectable organolépticamente, y la vitamina A y los carotenos se destruyen en las primeras fases de oxidación de las grasas.

También el valor nutritivo de las proteínas disminuye, cuando se suministran junto con grasas oxidadas, por pérdida de aminoácidos esenciales. En efecto, los grupos -SH- son oxidados y los compuestos carbonílicos de las grasas enranciadas (apartado 5.8.2, página 198) reaccionan con los grupos ε-NH_2 de la lisina, disminuyendo la digestibilidad y el valor biológico de las proteínas.

Estas reacciones oxidativas constituyen el enranciamiento enzimático, que tiene lugar en las semillas o en los frutos y da lugar a pérdidas

de calidad de los aceites que se obtienen de ellos, o a la aparición de sabores extraños y pérdidas de valor nutritivo cuando aquéllas se usan directamente como alimentos. Por eso, la inactivación de enzimas por escaldado es una práctica corriente en la tecnología de alimentos.

5.8.2. Enranciamiento químico

El enranciamiento químico se produce también en los aceites y grasas elaborados. El enranciamiento o autooxidación es una alteración de gran importancia comercial por las pérdidas que produce en grasas, aceites y componentes grasos de los alimentos. La acción del oxígeno atmosférico, sobre las cadenas alifáticas poliinsaturadas de ácidos grasos y glicéridos, da lugar al sabor y olor típicos, fuertes y desagradables, y a la formación de compuestos nocivos.

a) Primera fase del enranciamiento. Cuando se pasa oxígeno a través de una grasa, es absorbido por ésta, reaccionando principalmente en los sistemas de dobles enlaces; por esto, los componentes poliinsaturados de las grasas se oxidan mucho más deprisa que los más saturados. En el Cuadro 5.11 se puede ver la velocidad de absorción de O_2 por ésteres grasos con diferente grado de insaturación. Se ve que los ácidos linolénico y linoleico son mucho más oxidables, y de ello podemos deducir que las grasas más poliinsaturadas son las que más se enrancian.

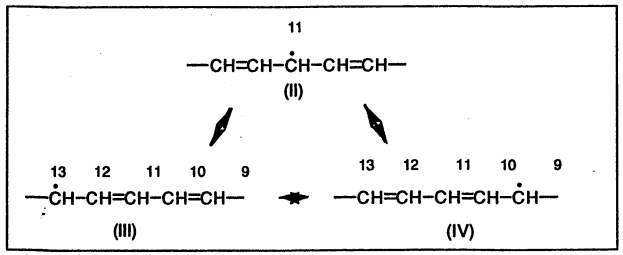
CUADRO 5.11. Absorción de oxígeno por los ésteres metílicos de los ácidos grasos a 100 °C.

Sustrato		Absorción de oxígeno	
Ésteres metílicos	Índice de iodo	Minutos necesarios para absorber 1 g/kg	Gramos/kg a los 60 min.
Linolenato	260,40	7	19,10
Linoleato	172,40	11	10,20
Oleato	85,60	115	0,20
Estearato	0	1250	0,05

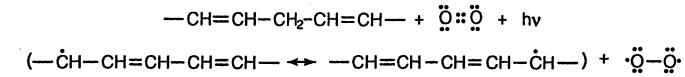
Estos ácidos poliinsaturados tienen en común la presencia, en su cadena, de enlaces dobles separados entre sí por los dos enlaces sencillos de un grupo $-CH_2-$ (carbono 11 del ácido linoleico y carbonos 8 y 11 del ácido linolénico).

Los hidrógenos de éstos CH_2 están activados por la vecindad de los enlaces dobles y son más reactivos que los otros.

La luz y el calor favorecen la oxidación. La energía de un fotón, sobre uno de los hidrógenos lábiles del carbono 11, produce un radical inestable (II), el cual sufre inmediatamente una estabilización èlectrónica para formar híbridos de resonancia conjugados (III y IV), en una estructura mesómera más estable, de modo análogo al de la acción de las lipoxidasas. Los radicales fijan O_2 formando radicales peróxido $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-O\cdot$.

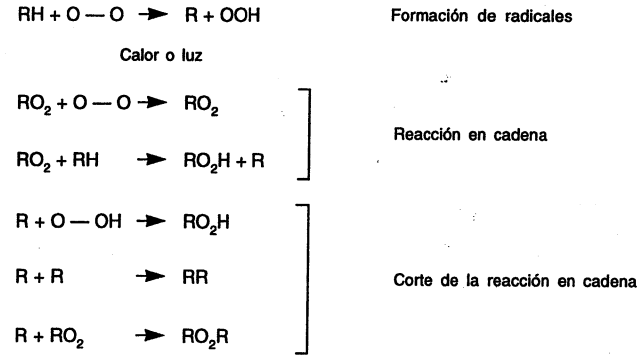


El fotón, en presencia del oxígeno, forma un radical peróxido que lleva el átomo de hidrógeno del metileno activo.



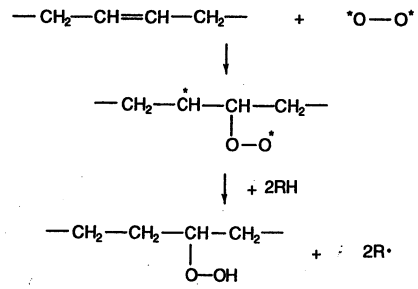
El radical graso formado en el impacto directo del fotón fija también oxígeno, dando el radical peróxido graso. Este propaga una reacción en cadena, al reaccionar con una nueva molécula de grasa formando un nuevo radical.

La reacción en cadena se interrumpe cuando se unen dos radicales por un choque favorable, formándose hidroperóxidos (R–O–OH), dímeros (R–R) y peróxidos (R–O–O–R).



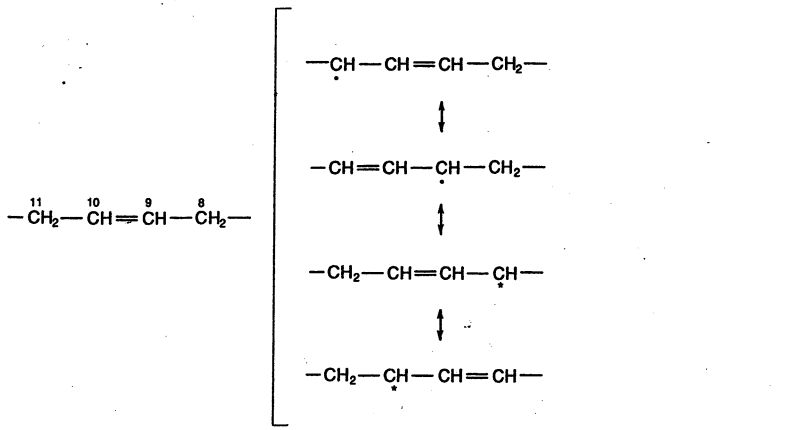
En presencia de activadores, como clorofila o lactoflavina, la luz activa el O_2 natural (oxígeno triplete) y lo transforma en oxígeno singlete. Este oxígeno singlete inicia también cadenas de reacciones radicalarias.

Otras reacciones de iniciación de la cadena por radicales, actúan en la oxidación, mucho más lenta, de los ácidos grasos con un solo enlace doble, como el oleico.



Este birradical formado arranca dos H a sendas nuevas moléculas, formando su hidroperóxido y dos nuevos radicales, multiplicando la cadena.

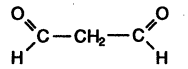
Otro mecanismo es la separación de los H de los CH_2 en alfa, respecto al doble enlace.



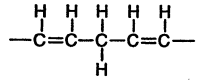
Cada uno de estos radicales da el hidroperóxido correspondiente (en las posibles posiciones 8, 9, 10 y 11) y una reacción en cadena.

b) Segunda fase del enranciamiento. Los hidroperóxidos de los cuatro radicales del oleico en 8, 9, 10 y 11, vistos anteriormente, se descomponen de modo semejante y es fácil deducir que formarán el octanal, nonanal, 2-decenal y 2-undecenal, además de los aldehído-ácidos y cetoácidos del tipo *b)* o *c)* que pueden quedar esterificados (Figura 5.23).

Un compuesto usual, en los aceites enranciados, es el dialdehido malónico



que procede de la estructura



de los ácidos poliinsaturados.

Los hidroperóxidos conjugados pueden reaccionar (oxidación química), con dobles enlaces de las moléculas próximas, lo cual explica, al menos en parte, la rápida disminución de los peróxidos durante las fases avanzadas de la autooxidación. Es evidente que, simultáneamente a las reacciones fundamentales de autooxidación, se producen otras muchas, con lo que se obtiene una mezcla de productos de oxidación, cuya complejidad aumenta a medida que avanza el proceso.

Se han identificado muchos de estos compuestos carbonílicos como los principales responsables de ciertos tipos de olores rancios. Entre ellos se encuentran el 2-decenal y el 2-undecenal, el 2,4-decadienal, el aldehído nonílico, el dialdehído malónico, el 3-cis-hexenal, etc.

El mecanismo expuesto explica el fuerte efecto de la luz en el enranciamiento, ya que, en presencia de oxígeno, la formación de un radical por un fotón inicia una reacción en cadena que da lugar a muchas moléculas de peróxidos y de sus productos de degradación. Todo ello es favorecido, además, por las temperaturas elevadas.

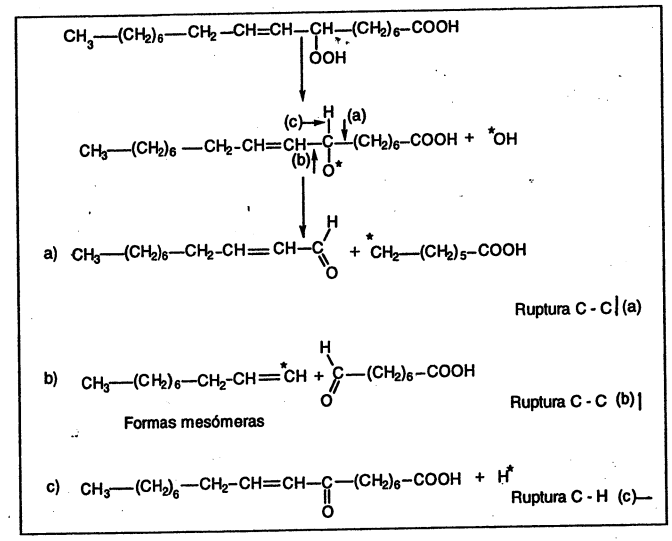


FIGURA 5.23. Ruptura de peróxidos en la segunda fase del enranciamiento.

En presencia de metales pesados como hierro y cobre, la acción de la luz es más efectiva, porque facilitan la transferencia de energía luminosa para la formación de radicales; por eso, los iones metálicos son catalizadores muy activos del enranciamiento.

5.8.3. Efectos nocivos de las grasas oxidadas

Los peróxidos son, en general, compuestos tóxicos. Los hidroperóxidos del ácido linoleico son de los más tóxicos que se producen en la alteración de las grasas. En general, alteran las vitaminas y la hemoglobina, inhiben algunas enzimas, oxidan los grupos –SH y pueden ejercer una acción mutagénica. También pueden producir lesiones patológicas en el aparato digestivo y se cree que sensibilizan la acción de ciertos agentes carcinógenos.

Cuando se oxidan grasas muy insaturadas, en emulsión acuosa, en presencia de proteínas, se forman compuestos de condensación aldehído-amina,

entre los productos de oxidación de las grasas y las proteínas. Teniendo en cuenta que, en tales reacciones, pueden participar los grupos epsilon-amina de la lisina, se producirá una disminución en el valor biológico de las proteínas. En las harinas de pescado, que contienen grasas muy insaturadas fácilmente oxidables y proteínas de elevado valor biológico, en las que, además, la oxidación está catalizada por la presencia de hierro en forma de hematinas, se produce esta alteración, lo cual se traduce en disminución de la lisina asimilable. La pérdida aumenta considerablemente con la temperatura. También se pueden oxidar el resto de ácidos grasos esenciales, dando síntomas carenciales.

Las grasas poco oxidadas no causan efectos apreciables sobre la ingestión de alimentos y

aumento de peso, en animales de laboratorio. Las de contenido alto en peróxidos producen pérdida de apetito, pérdida de peso, alteraciones de diversos órganos y, en casos extremos, la muerte de los animales. Los peróxidos ingeridos se acumulan en los tejidos grasos y son nocivos para las membranas celulares; los tocoferoles, la vitamina C, la cisteína y otros reductores, bajan su concentración celular.

5.8.4. Determinación analítica del enranciamiento

El grado de enranciamiento puede determinarse organolépticamente, apreciando el sabor y aroma rancios, lo que, para efectos comparativos y para grados umbrales, exige una educación sensorial. Algunos laboratorios tienen un "grupo de catadores" entrenados o jueces ("panel test") y aplican a sus juicios métodos estadísticos adecuados. Sin embargo, el empleo de catadores siempre tiene un índice de subjetividad elevado y se buscan métodos objetivos, basados en determinaciones químicas de los compuestos producidos en el enranciamiento.

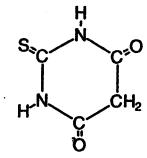
Esto tiene dificultades, debidas a la misma índole del fenómeno. En primer lugar, éste tiene dos fases muy distintas, pero solapadas: en la primera se producen peróxidos que no dan sabor rancio, pero son precursores de ellos y son nocivos; en la segunda, se forman aldehídos, cetonas y otros compuestos, que contribuyen al sabor y aroma desagradables. En segundo lugar, el fenómeno es muy complejo; se producen gran número de compuestos, que varían de unas grasas a otras, y es difícil valorarlos con un test general y único. Por esta razón, hay muchos métodos propuestos para determinar el enranciamiento, y cada uno es adecuado para algunos casos concretos y da resultados erróneos en otros.

La primera fase del proceso se mide por el índice de peróxido IP. La determinación del índice de peróxido se basa en que éstos oxidan el I^- a I_2, el cual se puede valorar con tiosulfato. El IP es el número de miliequivalentes de I que se forman por cada Kg de grasa peroxidada.

Otro método para valorar los peróxidos utiliza una solución de sal ferrosa; el Fe^{2+} es oxidado a Fe^{3+} y éste se valora colorimétricamente, después de añadir tiocianato potásico (N = C-SK) que da un fuerte color rojo con los iones férricos.

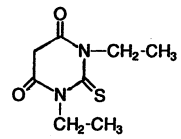
El índice de peróxido nos indica la proporción de los primeros productos de la oxidación, pero no acusa los que están transformados cuando el proceso avanza. Para este objeto, se utilizan algunos tests, basados en medidas colorimétricas de compuestos aldehídicos o cetónicos, que conviene contrastar con ensayos organolépticos.

Para la determinación fotométrica del enranciamiento avanzado se utiliza el ácido tiobarbitúrico que, con las grasas enranciadas, da una coloración rojiza. El compuesto carbonílico que da la reacción es el dialdehído malónico.



Ácido tiobarbitúrico

El ácido 1,3-dietil-tiobarbitúrico



es un ractivo más sensible para detectar grados bajos de enranciamiento, por ejemplo en guisantes congelados.

También con aldehidos lineales más largos el ATB da colores amarillos, por lo que algunos autores recomiendan hacer dos medidas de absorbancia: una en el rojo y otra en el amarillo.

Sin embargo, el test del tiobarbitúrico no valora siempre con exactitud el grado de enranciamiento, ya que el aldehído malónico no es, en muchos casos, un componente decisivo de la alteración.

Otros métodos se basan en la separación de los compuestos carbonílicos volátiles, en condiciones suaves. Para ello se realiza una destilación molecular, a alto vacío, con ayuda de un "dedo frío", en el que se condensan los compuestos volátiles, que se recogen para valorar colorimétricamente los carbonílicos.

Un dedo frío es un tubo de ensayo largo sumergido en nieve carbónica+acetona o en N2 líquido.

Los aldehidos condensados en las paredes del tubo se pueden analizar y valorar convirtiéndolos en sus 2-4-dinitrofenilhidrazonas y por cromatografía gas-líquido o por HPLC.

Otro método consiste en extraer el aceite enranciado, con metanol, y valorar el extracto mediante CGL o HPLC.

5.8.5. La reversión del aroma

En el aceite de soja aparecen, al envejecer, algunos aromas extraños, sin que haya habido una formación importante de peróxidos. Esta alteración no se produce en los aceites de oliva, de germen de maíz, ni de algodón, y se llama "reversión del aroma".

Los catadores detectan sabores a paja, pescado, mantequilla rancia y otras analogías extrañas.

De la fracción volátil de estos aceites "revertidos", se han aislado más de cincuenta componentes. Algunos de ellos son aldehídos monoinsaturados o diinsaturados, análogos a los que se producen en el enranciamiento por peróxidos; otros son ácidos y cetoácidos cortos, diacetilo, 2-pentil-furano, pentanodiona, y un hidrocarburo acetilénico (decino-1) (Figura 5.24).

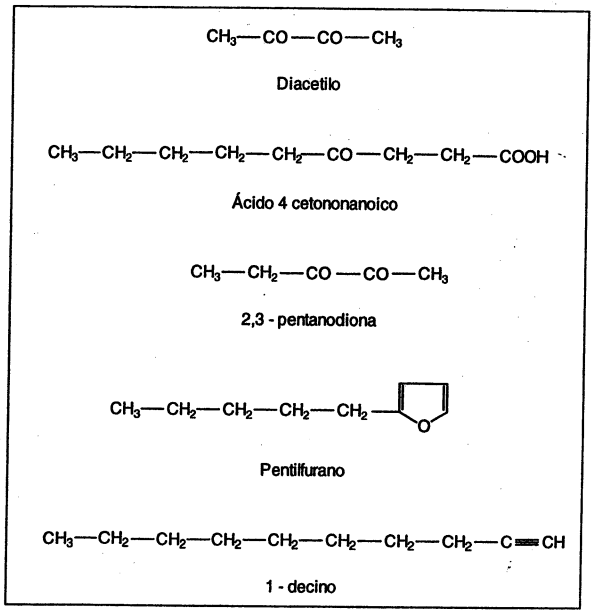
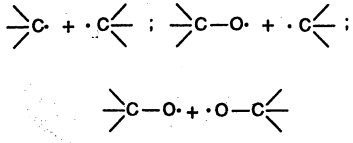


FIGURA 5.24. Compuestos del aroma del aceite de soja "revertido".

5.8.6. Polimerización térmica. La fritura

Las grasas sometidas durante largo tiempo a temperaturas elevadas se polimerizan por interadición, entre enlaces dobles, de cadenas de glicéridos distintos; también forman enlaces entre las de un mismo glicérido o se ciclan por reacción en la misma cadena. Esto sucede en los aceites usados para freír, cuando no se renuevan continuamente.

Estas uniones, entre moléculas de glicéridos o de ácidos grasos, se producen por unión de radicales:



Las grasas polimerizadas y las cicladas son tóxicas: impiden el crecimiento y pueden causar la muerte de ratas jóvenes y parece que inhiben la acción de algunas vitaminas, a la vez que disminuyen el valor biológico de las proteínas.

En la fritura, los aceites se calientan hasta alrededor de 175-190 °C y, además de polimerizaciones, sufren rupturas moleculares y oxidaciones. Se forman, por hidrólisis con el agua de los alimentos que se fríen, ácidos grasos y glicerina; ésta se transforma en acroleina (propenal) de olor irritante, y por termolisis se producen hidrocarburos. A elevada temperatura, en presencia del aire, se oxidan los ácidos grasos insaturados y los saturados y, junto a los aldehidos y cetonas que hemos visto, se forman metilcetonas largas y lactonas.

Todas estas reacciones se manifiestan por aumento de la viscosidad, pardeamiento, cambios del sabor, mayor acidez, mayor formación de humos y descenso del índice de iodo.

Los aceites de freír deben renovarse frecuentemente. En las freidurías, más de 5-6 h a temperaturas mayores de 180°, deben evitarse.

Las grasas polimerizadas pueden determinarse aprovechando las diferencias en la capacidad de formar aductos de inclusión con la urea. Si las grasas parcialmente polimerizadas se saponifican, se separan los ácidos grasos y se obtienen sus esteres metílicos, se puede separar, con urea, la fracción no polimerizada ni ciclada, que forma aductos. La fracción que no forma compuestos de inclusión representa la parte de polímeros y monómeros cíclicos.

Otros métodos para determinar la calidad de los aceites para la fritura son: la fracción insoluble en hexano que no debe pasar del 1% y la temperatura de formación de humos que no debe bajar de 170 °C

En las freidurías industriales, el control de la calidad del aceite que se está usando, debe hacerse frecuentemente para su adecuada renovación.

5.8.7. Pruebas de estabilidad de las grasas

La estabilidad de una grasa, es decir su resistencia a la autooxidación, es una cualidad apreciada que supone la capacidad para mantener su calidad organoléptica durante el almacenamiento, y depende de su composición en ácidos grasos insaturados y de la presencia de componentes menores, de propiedades antioxidantes.

Las diferencias entre unas grasas y otras son muy grandes y pueden estudiarse viendo las variaciones en la absorción de O_2. Para medir la estabilidad se usan varios métodos:

Método del oxígeno activo. Exponiendo la grasa al oxígeno del aire, a temperatura elevada, puede acelerarse la alteración para determinar, en el laboratorio, un índice de estabilidad. El test de Swift, o AOM (Active Oxygen Method) consiste en pasar aire a través de cierta cantidad de grasa o aceite (unos 30 gramos), a la temperatura de 98 °C, midiendo el índice de peróxido y representándolo gráficamente frente al tiempo (Figura 5.25).

El tiempo necesario para alcanzar un índice de peróxido de 20 meq/Kg se denomina "valor Swift". Para grasas animales existe una correlación entre el valor Swift y la conservabilidad real. Para los aceites vegetales la correlación es menor y se usa generalmente, como punto final, 100 meq/Kg

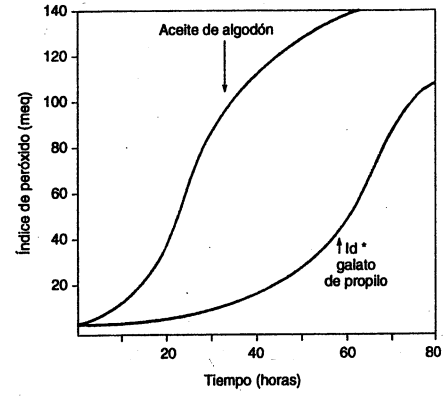


FIGURA 5.25. Curvas tiempo/peróxido, según AOM, del aceite de algodón, solo y con antioxidante al 0,05%.

El *método de la bomba de* O_2 consiste en someter la muestra de la grasa a la acción del O_2, a presión de 7 Kg/cm^2 y temperatura de 100 °C, en un pequeño autoclave, o "bomba", que se introduce en un baño de agua hirviendo. La bomba lleva un manómetro y la presión se va registrando frente al tiempo.

El O_2 se absorbe con lentitud al principio y, en un momento dado, comienza a fijarse rápidamente, lo que se manifiesta por una brusca caída de la presión. El tiempo transcurrido hasta este momento es un índice de la estabilidad de la grasa.

El método de incubación en estufa consiste en calentar la muestra, extendida en una cápsula plana y colocada en una estufa termorregulada a 60 °C, y analizar periódicamente el contenido de peróxido o detectar el sabor y el olor rancio. Como en el caso anterior, fijando las condiciones convencionalmente, se pueden obtener valores comparativos y se usan muchas variantes.

5.8.8. Los antioxidantes

Son compuestos que tienen la propiedad de impedir o retardar el enranciamiento de las grasas, interfiriendo en las primeras fases de la peroxidación. En general, son compuestos polifenólicos, más o menos liposolubles, que no deben ser tóxicos ni comunicar sabores extraños a los alimentos. Los antioxidantes actúan en el periodo de inducción, cortando las reacciones de formación de peróxidos.

La Figura 5.25 muestra la influencia de un antioxidante sobre el aumento del contenido de peróxidos grasos. Se observa un periodo de inhibición y, después de éste, se produce una oxidación rápida.

Los tests de estabilidad descritos sirven para verificar la efectividad de los antioxidantes, realizando la prueba con o sin la adición de una cantidad definida de éstos. La relación de ambos valores se denomina factor de protección (PF). Así:

$$PF = \frac{\text{Estabilidad de la muestra que contiene antioxidante}}{\text{Estabilidad de la muestra testigo}}$$

a) Antioxidantes naturales en las grasas; tocoferoles. La adición de aceite de germen de trigo a las grasas retarda su enranciamiento oxidativo. El mismo efecto antioxidante se obtiene con el residuo insaponificable del aceite de germen de maíz, algodón, soja, etc., y se debe a la presencia de tocoferoles. Los tocoferoles puros tienen gran actividad antioxidante, aquellos aceites que los contienen son menos enranciables y las mezclas con estos aceites mejoran la estabilidad de los más enranciables.

La estructura fenólica de los tocoferoles (Figura 5.4), causa de sus propiedades antioxidantes, tiene grandes analogías con la de los

antioxidantes sintéticos, utilizados como aditivos de alimentos grasos.

b) Antioxidantes sintéticos. En la Figura 5.26 se ven las estructuras más importantes de los aditivos antioxidantes para alimentos, que son fenoles de varios tipos.

Uno de ellos es el de los galatos. Los ésteres del ácido gálico más utilizados, son los de propilo, octilo y laurilo; su solubilidad en las grasas aumenta en este orden, siendo el primero bastante soluble en agua. Los galatos colorean a los alimentos de azul, en presencia de hierro. Los secuestradores impiden la reacción.

El grupo más importante es el de los fenoles sustituidos y, sobre todo, el butilhidroxianisol (BHA) y el butilhidroxitolueno (BHT). El BHA comercial está compuesto, principalmente, por dos isómeros: el 3-terbutil-4-hidroxianisol y el 2-terbutil-4-hidroxianisol. El BHA y el BHT son fácilmente solubles en grasas y aceites y casi insolubles en agua. Muy parecida es la diterbutilhidroquinona (TBHQ).

Un antioxidante obtenido del reino vegetal, el ácido nordihidroguayarético (NDGA), que se extrae de la planta desértica "Larrea divaricata" del sudoeste de los EEUU, se utilizó hace algunos años, pero se ha abandonado, por habérsele demostrado cierta toxicidad. Los ésteres del ácido tiodipropiónico actuan degradando los hidroperóxidos y se utilizan poco.

Normalmente, se utilizan mezclas de BHA y BHT, o de BHA con galato de propilo, que actúan sinérgicamente. En cambio, el BHT y los galatos actúan antisinérgicamente.

Se discute sobre la inocuidad de los antioxidantes sintéticos ahora utilizados y muchos grupos investigadores trabajan para encontrar otros efectivos y seguros. Algunos flavonoides son prometedores candidatos.

c) Sinergistas y desactivadores. Sustancias como los ácidos ascórbico, tartárico, cítrico y fosfórico, potencian la acción de los antioxidantes de tipo fenólico. Este efecto potenciador, en cierto modo sinergista, se debe a su acción secuestradora de los metales, principalmente hierro y cobre que, como hemos visto, catalizan la formación de radicales y de peróxidos, en la primera fase del enranciamiento. Por eso se llama, a estos compuestos, sinergistas desactivadores y se utilizan en alimentos completos o en las grasas extraídas.

El ácido ascórbico, el palmitato de ascorbilo, el ácido cítrico y sus ésteres, se utilizan para este objeto. Los ésteres se preparan para facilitar su disolución en las grasas. Además de estos compuestos, tienen una acción potenciadora de los antioxidantes y mejoradora de la estabilidad de las grasas, el ácido etilendiaminotetraacético, varios aminoácidos y los polifosfatos.

El ácido ascórbico y sus derivados son, asimismo, reductores y consumen oxígeno, contribuyendo también a la estabilidad porque pueden reducir al antioxidante fenólico consumido, para regenerar el antioxidante activo. Otros reductores, como el bisulfito sódico, también retrasan el enranciamiento.

En el uso industrial de los antioxidantes debe tenerse en cuenta su volatilidad y estabilidad y, en resumen, su capacidad para resistir los tratamientos térmicos de los alimentos y permanecer ejerciendo su acción protectora en el producto terminado. Los antioxidantes se usan en proporción máxima de 0,2 g/Kg, en conjunto, cuando se usan mezclas sinérgicas, sin que ningún componente pase del 0,1 g/Kg.

d) Mecanismo de acción de los antioxidantes. Los antioxidantes actúan interrumpiendo la reacción en cadena productora de peróxidos, por inactivación de los radicales libres iniciales o formados en la cadena.

El antioxidante cede un H a un radical de la grasa y se transforma en un radical fenólico que no se propaga porque se estabiliza, por resonancia, rompiendo así la propagación de la cadena (Figuras 5.27 y 13.8).

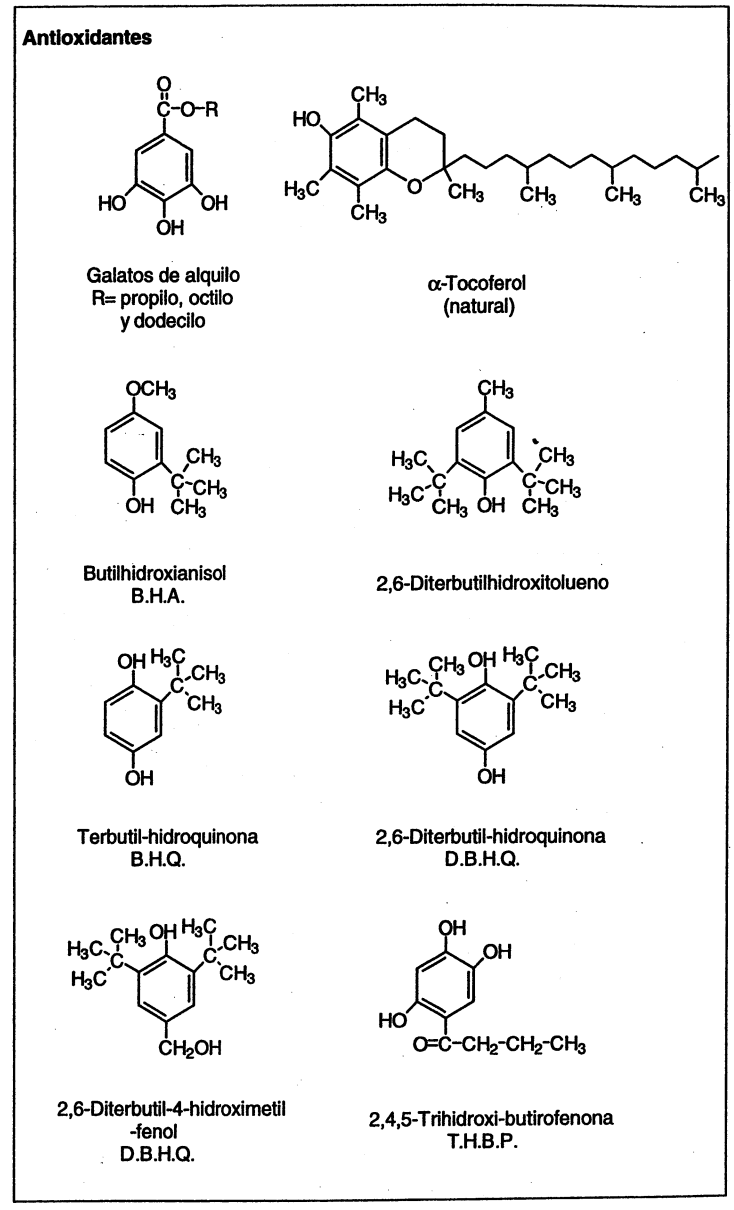


FIGURA 5.26. Principales antioxidantes.

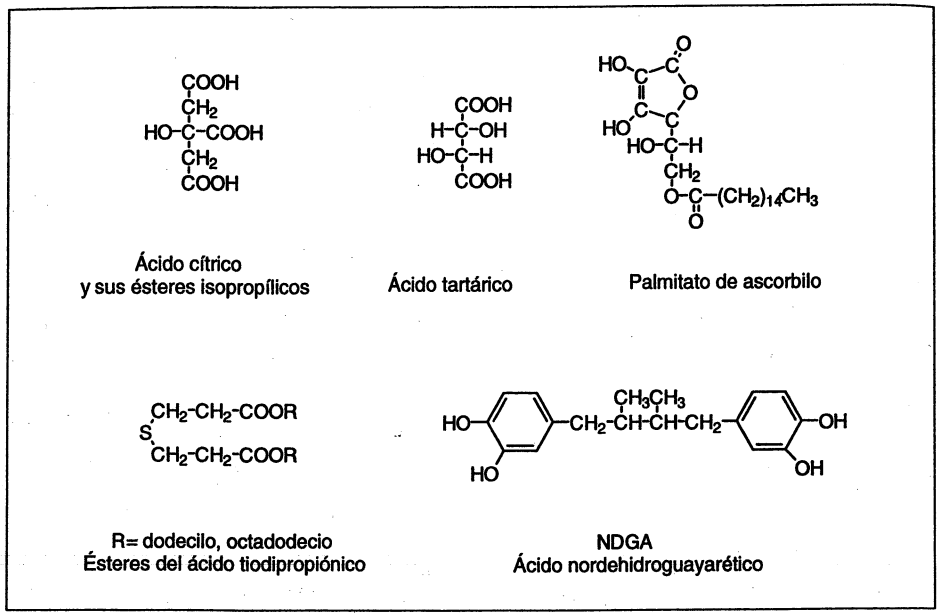


FIGURA 5.26. (Continuación).

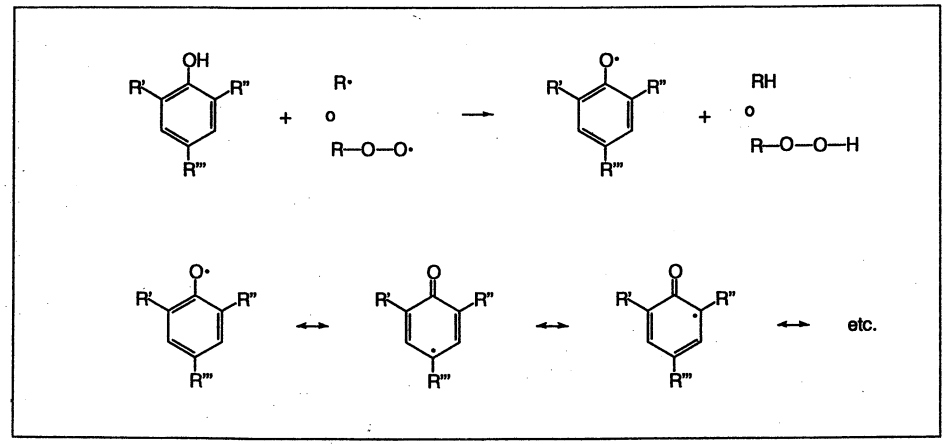


FIGURA 5.27. Mecanismos de acción de los antioxidantes fenólicos.

El radical estabilizado del antioxidante no es capaz de continuar la cadena de reacciones radicales, que queda interrumpida.

De este modo, el efecto multiplicador del mecanismo oxidativo queda anulado y, con sólo pequeñísimas cantidades de fenoles, se retarda considerablemente la autooxidación. Los antioxidantes se destruyen durante el periodo de inducción y, una vez destruidos, hay un rápido aumento en la velocidad de formación de peróxidos.

Los agentes reductores, como el ascórbico, pueden retrasar el enranciamiento por reducción de los hidroperóxidos formados. Esta acción dura mientras no se agote el reductor.

Ya hemos hablado, anteriormente, de la acción de los desactivadores de metales. El ácido ascórbico, o sus monoésteres de ácidos grasos, actúan como desactivadores de metales y como reductores, y también como antioxidantes, según el mecanismo anterior, por la semejanza entre el grupo enodiol del ácido ascórbico y el de los o-difenoles.

5.9. Las proteínas de semillas oleaginosas. Aprovechamiento de las harinas residuales de la extracción de aceites

Algunos autores llaman, a las semillas oleaginosas, proteaginosas.

Hemos visto que las semillas oleaginosas tienen una composición equilibrada en proteínas, hidratos de carbono y grasas. Después de extraer el aceite, el componente principal, de la harina resultante, es la fracción proteica. Así, por ejemplo, en el Cuadro 5.12 podemos ver la composición de la harina de soja desengrasada y las del algodón y el cacahuete. En ellas, destaca el contenido proteico extraordinariamente elevado. Actualmente, se aprovecha el alto valor de estas harinas, que suponen un potencial de primer orden para la alimentación de la humanidad, aunque su uso actual es, en su mayor parte, para piensos.

CUADRO 5.12. Composición de la harina de soja desengrasada, de algodón y de cacahuete.

Componente	Harina de soja desengrasada (%)	Id. de algodón	Id. de cacahuete
Proteínas	54,5	66	49
Hidratos de carbono	30,1	21	38
Grasas	0,6	1	3,5
Cenizas	6	7,5	3,5
Fibra	2,6	3	3
Humedad	7,5	4	3

El caso de la soja es el más significativo. Si la cosecha mundial de soja se utilizara como fuente de proteínas y se consumiera directamente como alimento humano, sería suficiente para satisfacer las necesidades proteicas de 800 millones de personas, con una dieta diaria de 65 g de proteínas. Sin embargo, la soja, después de extraído el aceite, se emplea, en su mayor parte, para alimentación del ganado. Sólo el 3%, aproximadamente, se utiliza para alimentación humana.

Gran parte del pan producido en Japón y en Inglaterra lleva una determinada proporción de harina desengrasada de soja, para enriquecerlo en proteínas. Del mismo modo, la harina de soja se añade a los cereales, para la preparación de copos con alto contenido proteico y ricos en lisina y para alimentos infantiles. También son interesantes los sustitutivos de la leche de vaca, en los que las proteínas proceden de un extracto de harina de soja. Finalmente, la harina desengrasada, con 50-60% de proteínas, se usa también como ingrediente en muchos productos cárnicos, por sus propiedades ligantes y emulgentes y su contribución al valor nutritivo.

Como las de soja, las proteínas de algodón y cacahuete son ricas en lisina y bajas en metionina. Estas harinas se usan para enriquecer pan, galletas, harinas para alimentos infantiles, pastas, etc.

Son numerosos los alimentos compuestos, preparados con mezclas de harinas, que com-

plementan los aminoácidos de sus proteínas y están enriquecidos con proteínas de leguminosas. Uno de los más difundidos es la incaparina, desarrollada por el Insituto de Nutrición de Centroamérica y Panamá (INCAP) que está constituida, fundamentalmente, por harinas de maíz, algodón y soja, preparadas en forma agradable. En la India, se han desarrollado otros productos basados en la harina de cacahuete y, según cada una de las condiciones regionales, pueden estudiarse muchos otros que han de contribuir a resolver el grave problema de la alimentación mundial.

El consumo de las proteínas del algodón tiene el inconveniente del gosipol contenido en las semillas que, como hemos visto, se combina con los grupos de lisina de las proteínas y es tóxico para los animales monogástricos, aunque no lo es para los rumiantes. El gosipol está, en las semillas, incluido en glándulas diferenciadas, en forma de aglomeraciones de glóbulos y en proporción del 0,75 al 1,5%. Actualmente, los genetistas han desarrollado variedades que no tienen estas glándulas y no producen gosipol.

Al mismo tiempo, se han desarrollado procesos que permiten eliminar el 90% de gosipol en la harina de algodón desengrasada, haciéndola apta para el consumo humano. Se basan en que el hexano y los disolventes no polares hacen resistentes a las glándulas de gosipol. Una molienda, en el seno de hexano, seguida de una sedimentación o una clasificación en ciclones, permite separar una fracción con 60-70% de proteínas y menos del 0,1% de gosipol. También se utiliza la clasificación por separadores de aire.

5.9.1. Preparados proteicos de soja

Además de la harina desengrasada, se han desarrollado dos productos de gran importancia para el aprovechamiento de la soja: el concentrado proteico (CPS) y las proteínas aisladas (PAS). También tienen interés las proteínas vegetales hidrolizadas (PVH).

La preparación de CPS se realiza, a partir de la harina desengrasada, extrayendo los azúcares y demás materias solubles, con alcohol acuoso.

La preparación comercial de PAS se realiza tratando los copos desengrasados con una solución alcalina y acidificando el extracto, a pH 4,6, para coagular las proteínas. El rendimiento es del 33%, correspondiente a cerca del 60% de recuperación. Las proteínas se desecan y se preparan en forma de productos insolubles en agua o como proteinatos solubles; también se elaboran dándoles textura fibrosa masticable y sabores atractivos.

Las PVH se preparan hidrolizando las harinas desengrasadas con ClH. El extracto filtrado se evapora a vacío, se neutraliza el ClH residual se desodoriza y decolora y se concentra hasta la consistencia deseada o se deshidrata por atomización. Suele utilizarse para reforzar alimentos.

En el Cuadro 5.13 podemos ver la composición media de los concentrados de proteína de soja (CPS) y de las proteínas aisladas de soja (PAS).

CUADRO 5.13. Composición de los CPS y de PAS.

	Concentrados	PAS
Proteína	70-72,6	90-97,7
Lípidos	0,3-2	0,2-1,2
Fibra cruda	2,9-5	0,01-0,2
Ceniza	3-5,8	2,5-4,5
Humedad	2,6-8	3,9-7

Se usan, como sustitutos de la carne, en salchichas, hamburguesas y otros productos, y se permite hasta una proporción del 30% en algunos países. No se observan cambios en el PER de la carne cuando se le incorpora un 25% de proteínas aisladas de soja.

Los CPS y PAS del comercio son productos de color blanco o ligeramente tostado, con olor y sabor muy suaves, que recuerdan los de los copos de cereales tostados. En sus mezclas se les pueden dar los sabores deseados.

Otra forma de gran interés son las proteínas fibriladas. La posibilidad de transformar las proteínas de soja, obtenidas como polvos más o menos solubles, en formas fibrosas, masticables y de consistencia parecida a la de carne, aunque no es esencial para el problema del déficit mundial de alimentos, ha servido para extender el uso de proteínas vegetales, sobre todo al obtener productos que pueden incorporarse, en gran proporción, a preparados cárnicos. Los avances más significativos en este aspecto, en los últimos años, son las proteínas fibriladas que encuentran aplicación, principalmente, en alimentos sustitutivos de la carne, y se obtienen por dos procesos: hilado en fibras y extrusión termoplástica.

En el proceso de hilado, la proteína de soja aislada se disuelve en medio alcalino y se pasa, a través de finos orificios, para formar fibras que se coagulan con un baño ácido y se hilan por medio de rodillos que giran a velocidades crecientes; los haces de fibras se cementan con adhesivos comestibles y se añaden otros ingredientes, como grasas, colorantes, aromas, especias y nutrientes suplementarios, dándoles formas variadas para utilizarlos como sustitutos de jamón, carne ahumada, etc., en alimentos preparados diversos.

Las PAS destinadas al hilado deben secarse en condiciones suaves, para permitir su rehidratación completa. Se prepara una suspensión al 20% que, al elevar el pH, da una solución muy viscosa que se hila bien. El baño coagulante es una solución de ácido fosfórico a pH 2,5 y cloruro sódico al 8%. El dispositivo de hilado es una placa de metal noble, que tiene unas 15.000 perforaciones de diámetro inferior a 0,1mm. Los monofilamentos se tuercen en haces, por técnicas análogas a las de fabricación de fibras textiles sintéticas. A continuación, se calientan y se neutralizan a pH 5-6, se lavan, se cortan y se secan. Con ellos se preparan los productos que imitan la textura y el sabor de los productos cárnicos. Es interesante el dato de que una compañía dedicó un equipo de más de treinta investigadores, durante ocho años, para desarrollar la tecnología necesaria para montar la primera fábrica.

La característica esencial del proceso de extrusión es que se usa, como producto inicial, CPS o harina desengrasada. La harina se cuece y se prensa en un extrusionador, en el que la proteína termoplástica pasa a través de una pieza perforada, que da la forma al material fibroso. Después de seco, el producto tiene el 70% de proteínas y consistencia masticable, como la carne, y permite introducir un alimento proteico económico en la dieta de una gran parte de la población mundial.

5.9.2. Valor nutritivo de las proteínas de soja

Las proteínas de semillas oleaginosas son ricas en aminoácidos esenciales, siendo la metionina el aminoácido limitante. El contenido en lisina es de gran importancia, porque complementa la deficiencia que tienen los cereales.

En la Figura 5.28 vemos la composición en aminoácidos esenciales de las proteinas de soja y cacahuete.

El PER del CPS es del orden de 2,4 y el PER de las diferentes muestras de PAS oscila entre 1,1 y 1,7 y crece con el contenido en metionina.

El enriquecimiento con metionina industrial eleva el valor biológico de las proteínas de soja y es una práctica corriente en las fábricas de piensos compuestos, ya que la metionina se produce en condiciones económicas y es utilizable en su forma racémica.

Cuando se añade 1,5% de metionina, el PER del CPS aumenta de 2,4 a 3,2 y el PER de las PAS aumenta de 1,3 a 2,5.

Cuando se usan las proteínas de soja para sustituir a proteínas animales, más escasas y caras, es importante la posibilidad de complementar las pautas de aminoácidos. Así, por ejemplo, la harina de trigo tiene un PER de 1,1 pero, cuando se le añade concentrado de proteínas de soja, en proporción adecuada para que las proteínas de la mezcla sean 50% de tri-

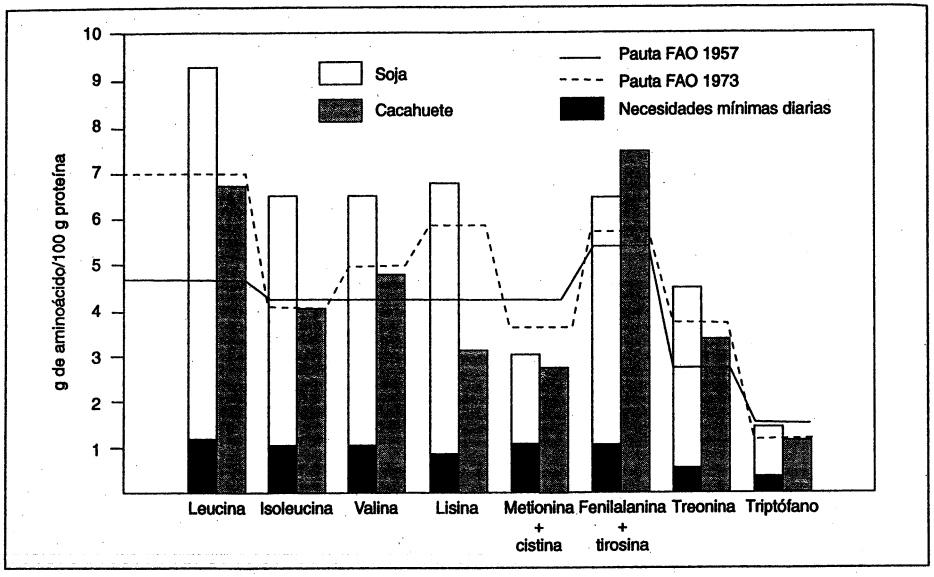


FIGURA 5.28. Aminoácidos esenciales en la proteína de soja y de cacahuete en relación con la pauta de referencia y las necesidades mínimas diarias de los adultos.

go y 50% de soja, el PER es de 2,5. En un experimento en que se alimentaron ratas durante siete semanas con la mezcla, aumentaron 156 g de peso, mientras que las alimentadas sólo con harina de trigo aumentaron 39 g, y con CPS sólo aumentaron 125 g, es decir, 35 g menos que con la mezcla.

En la Figura 5.29 vemos el PER que se alcanza con una dieta de proteinas de soja en distintas proporciones y el efecto de la adición de metionina.

El valor biológico de la proteína de soja es similar al de los productos cárnicos y mejor que el de los cereales. Las proteínas de algodón y cacahuete son de valor nutritivo inferior.

En el Cuadro 5.14 se representan los datos resumidos de las necesidades diarias, en aminoácidos esenciales, para niños y adultos, y las cantidades suministradas por 100 g de proteínas de soja.

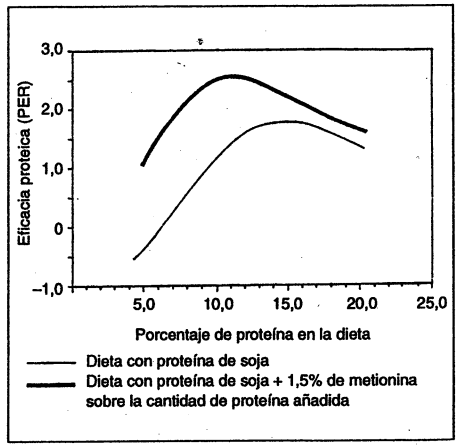


FIGURA 5.29. Influencia de la dosis de proteína y de su complementación con metionina sobre el PER de la proteína de soja.

CUADRO 5.14. Necesidades diarias en aminoácidos esenciales y cantidades suministradas por la proteína de soja.

	Necesidades mínimas en niños (mg/Kg)	Cantidad necesaria para mantener el balance de N en un hombre adulto (g)	Cantidad (en g) suministrada por 100 g de proteína de soja
Isoleucina	83	0,70	6,5
Leucina	135	1,10	9,5
Lisina	99	0,80	6,8
Metionina+cisteina	49	1,10	2,9
Fenilalanina	96	1,10	6,5
Treonina	68	0,50	4,5
Triptófano	21	0,25	1,3
Valina	92	0,80	6,5

5.10. Apéndice a las proteínas de oleaginosas: proteínas microbianas

Las fuentes de proteínas que hemos visto en éste y en capítulos anteriores, pueden bastar para la nutrición de toda la humanidad pero, además, existe una fuente de alimentos proteicos que puede crecer tanto como la población, y esta fuente es la producción industrial de proteinas microbianas, que se vienen llamando proteínas monocelulares o SCP (Single Cells Proteins). En la multiplicación industrial, 100 Kg de algunos microorganismos pueden producir, en 24 horas, hasta 1 millón de kilogramos de proteínas, mientras que, en ganadería, 100 Kg de animal vivo sólo producen 100 g de proteínas.

El desarrollo de la tecnología de la multiplicación de microorganismos, en cultivo sumergido con aireación profunda, ha sido la base de toda la investigación en este campo. En todos los casos, el líquido nutritivo ha de contener: un sustrato carbonado, una fuente de N inorgánico (sulfato amónico, urea, etc.), fósforo inorgánico y elementos minerales y otros nutrientes esenciales.

Los sustratos carbonados son la clave de la tecnología y de la economía de los procesos, y pueden ser derivados del petróleo (gasóleo, n-alcanos y metano), metanol, etanol y residuos agrícolas e industriales o incluso urbanos. En el caso de las algas, la fuente de carbono es también el CO_2. Los microorganismos utilizados son: levaduras, hongos, bacterias y algas. Hasta ahora, los procesos industriales más desarrollados son los que utilizan levaduras.

Debe tenerse en cuenta que una masa de levadura puede multiplicarse más de 1.000 veces en veinticuatro horas; la soja un 8% cuando la estación es adecuada, y el ganado un 0,1%.

El desarrollo de la tecnología de los biorreactores, mediante el cultivo de microorganismos sumergidos en el medio nutritivo, con aire estéril inyectado desde el fondo, en forma nebulizada, multiplica por un orden de 10^6, la superficie de contacto respecto al antiguo cultivo en superficie.

Después de su crecimiento, la masa de levadura se centrifuga, se lava y se deja en reposo para que, por sus propias enzimas, se produzca la autolisis; la masa autolisada se seca a baja temperatura.

5.10.1. Obtención de proteínas de levadura sobre sustratos de n-alcanos

Hace años, después del buen funcionamiento de varias plantas semiindustriales, se construyeron, en diversos países, algunas fábricas de proteínas de petróleo, con inversiones muy importantes. Sin embargo, el aumento de precio de los derivados del petróleo y los bajos precios de la

soja (que es su principal competidor para la fabricación de piensos compuestos) debidos, especialmente, a las nuevas plantaciones del Brasil, han hecho que, últimamente, los planes de expansión estén en prudente expectativa, dado que el uso actual del producto es la alimentación animal, y muchas fábricas cerraron.

Otra razón es la falta de datos suficientes sobre la presencia de productos tóxicos en las proteínas de petróleo. El empleo de gasóleo se está eliminando, debido a que las levaduras sólo consumen los n-alcanos, quedando intactos los hidrocarburos ramificados, que contaminan el producto final. La materia prima actualmente utilizada es la fracción n-parafínica, separada previamente, que tiene un coste más elevado.

Varias empresas montaron instalaciones hasta de 100.000 toneladas por año.

La levadura usada en estos procesos es la Candida lipolitica.

El producto final en polvo, es muy rico en proteínas, aminoácidos esenciales y vitaminas (Cuadros 5.15, 5.16 y 5.17).

CUADRO 5.15. Composición de la levadura (Candida lipolitica, C. utilis, Torula).

	Porcentaje
Proteínas	42-68
Grasas	1,7-1,0
Carbohidratos	20-28
Cenizas	4-8
Ácidos nucleicos	6-11

El primer aminoácido limitante de las proteínas de levadura es la metionina y los aminoácidos sulfurados. En este aspecto, son semejantes a las proteínas de soja, y se complementan mejor con las de cereales.

La adición de metionina eleva el PER de las SCP a valores cercanos a los de las proteínas de leche. El PER de las SCP es del orden de 1,5 y, cuando se añade un 0,5% de metionina, llega a 2,5 (el PER de la caseína es 2,5 y el de las proteínas de huevo es de 4). El valor biológico de las SCP es del orden de 50-60 y, cuando se añade 0,3-0,5% de metionina, llega a 90-95.

El alto contenido en ácidos nucleicos (6-11%) da lugar a concentraciones excesivas de ácido úrico en sangre, cuando se ingiere en cantidades superiores a 20 g diarios. La separación del exceso de ácidos nucleicos de las SCP mejora drásticamente su valor nutritivo. Uno de los problemas importantes a investigar, en este campo, es el de los procesos idóneos y económicos de aplicación industrial para esta separación (acción de ribonucleasas, etc.).

El mercado actual de las SCP de petróleo es el de los piensos. Su aplicación para uso humano exige resolver previamente los problemas de los posibles residuos de hidrocarburos cancerígenos, que se han encontrado en proporciones de partes por billón, los del exceso de ácidos nucleicos y la seguridad de la ausencia de otras causas de toxicidad.

Las proteínas concentradas podrían usarse, como sustitutos proteicos parciales, en productos

CUADRO 5.16. Aminoácidos esenciales en proteínas microbianas (g/100 g de proteína).

	Levaduras				Algas			Hongos		Bacterias		P.F.
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
Isoleucina	7,5	5,3	6,4	3,8	3,5	4,5	5,8	3,5	3,5	3,6	3,8	4,2
Leucina	7,1	7,8	8	7,6	6,1	9,3	8,3	4,5	6,1	5,6	6,6	4,8
Lisina	8,3	7,8	8,5	4,8	10,2	5,9	4,5	5,5	5,4	6,5	4,3	4,2
Metionina	1,7	1,6	1,5	1,1	1,4	5,6	1,8	1,6	1,4	2,6	1,3	2,2
Fenilalanina	4,8	4,8	5,1	8,6	2,8	4,2	5,2	2,5	2,8	2,9	3,3	2,8
Treonina	5,2	5,4	5,1	5,4	2,9	4,9	4,6	3,3	3,4	4	4,1	2,8
Triptófano	1,3	1,3	1,4	2,4	2,1	—	1,1	0,7	1,4	0,9	1,2	1,4
Valina	5,7	5,8	5,6	3,8	5,5	7,9	6,6	4	3,9	4,5	3,5	4,2

A = A.A.; B = Torula; C = Proteína BP (Brit. Petr.) (Candida lipolitica); D = Proteína St. Regis (Torula); E = Candida utilis; F = Clorela vulgaris; G = Clorela elipsoidea; H = Spirulina maxima; I = Fusarium; J = Rhizopus; K = Proteínas Esso-Nestlé; L = Pseudomonas; PF = Pauta FAO.

CUADRO 5.17. Vitaminas en concentrado proteico de levadura.

Vitamina	µg/g
Tiamina	150
Nicotinamida	500
Riboflavina	50
Pantoténico	100
Piridoxina	35
Ácido fólico	30
Biotina	1
Cobalamina	0,003

cárnicos, para enriquecer y complementar harinas, galletas, productos de panificación, pastas, etc., y para fabricar proteínas fibriladas, como las de soja. En todo ello, las posibilidades cuantitativas son inmensas, frente a una humanidad en expansión.

El metano del gas natural también se usa, como sustrato carbonado, para obtener levaduras, en fermentadores que dispersan finamente el gas en el caldo nutritivo.

5.10.2. Levaduras sobre sustratos de metanol y etanol

Los problemas de residuos procedentes del sustrato, que tienen las levaduras de petróleo, se eliminan cuando se utilizan el metanol o el etanol como fuentes de carbono. La solubilidad en agua y la facilidad de eliminación también son factores favorables del proceso.

El metanol se obtiene del gas natural o del carbón y, desde el punto de vista económico, compite con las n-parafinas porque, aunque su coste por tonelada es mayor, el de la instalación necesaria es mucho menor. Varias empresas han construido plantas de levadura de metanol.

El etanol obtenido de etileno, es también una excelente materia prima para la levadura, y se han lanzado al mercado, en pequeña escala, las proteínas de esta levadura para consumo humano.

La levadura Hansenula anómala es especialmente apta para consumir etanol y tolera temperaturas altas; ello hace que la refrigeración del biorreactor, que es una cuestión crítica en estos procesos, sea mucho más simple y los cambiadores de calor mucho más económicos. Pero lo más importante es que estas proteínas son mucho más aptas para el consumo humano que las de petróleo y su empleo para enriquecer alimentos puede darles un precio superior, al liberarlas de la competencia de los piensos.

5.10.3. Levaduras sobre sustratos de residuos industriales

Los primeros procesos de obtención de levadura-pienso se desarrollaron para resolver, al mismo tiempo, graves problemas de evacuación de residuos contaminantes. Los desarrollos más importantes se lograron en el aprovechamiento de las lejías residuales de las fábricas de papel. La falta de aceptación general del producto y el alto coste de las instalaciones ha hecho que el proceso no se haya extendido.

Otros residuos de interés son las melazas de azúcares, los sueros residuales de las industrias lácteas, los líquidos de las fábricas de almidón de patata, los residuos de las industrias de zumos y conservas, etc.

Con el tiempo, es muy probable que también los residuos urbanos se utilicen, como fuente de carbono, N y P, para obtener SCP, en procesos que sustituirán a las depuradoras de bacterias aerobias, actualmente utilizadas, que no aprovechan la materia orgánica. Parece lógico que, en el futuro, todo sustrato carbonado residual deberá ser aprovechado para la alimentación. Ello exigirá procesos mejores y, sobre todo, mejores métodos de purificación de las proteínas finales.

Las soluciones para el aprovechamiento de los residuos agrícolas, industriales y urbanos, para obtener proteínas, son, al mismo tiempo, soluciones para el grave problema de la contaminación ambiental. El ejemplo más significativo es el de las fábricas de papel. La obtención de pulpa de madera deja un residuo del orden del 50%. Parte del mismo son sólidos solubles (hasta el 20% son azúcares) y parte es celulosa fina en suspensión. Se calcula que la industria papelera vierte, en las aguas, unos 4 millones de toneladas anuales de sólidos en suspensión. La separación de estos sólidos por los métodos clásicos de sedi-

mentación o filtración es muy costosa. Más costosa es todavía la eliminación de los sólidos solubles de los efluentes de las fábricas; en algunas se concentran y se queman. Todo ello puede aplicarse a los costes de obtención de proteínas, haciendo más rentable el proceso. A pesar de esto, muy pocas fábricas de papel producen proteínas, porque el precio alcanzado en el mercado de piensos no es rentable y la economía del proceso muy ajustada.

En algunos países, el gobierno es muy severo en el control de la contaminación de las aguas, y algunas fábricas han tenido que cerrar por no soportar los gastos de descontaminación. En muchos casos, el estado prima a las fábricas que mantienen estos procesos.

Se calcula que, aprovechando los residuos de las papeleras de los Estados Unidos para obtención de levaduras, se podría cubrir un cuarto de la demanda proteica mundial, y que todas las papeleras reunidas podrían producir más proteínas que todas las demás fuentes actuales juntas.

Otros muchos residuos industriales pueden ser utilizados, y para ello se desarrollan procesos específicos. Dos ejemplos típicos son los residuos de las fábricas de almidón y de las fábricas de zumo de naranja.

Las aguas residuales de las fábricas de almidón son fuertemente contaminantes. Por ejemplo, una gran empresa de derivados de patata contamina tanto como una ciudad mediana, y los métodos clásicos de purificación representan una carga económica muy grave. Dichas aguas contienen del 1,5 al 3,5% de sólidos en suspensión o disueltos, con una DBO de 2.000 a 5.000 mg/l, y pueden utilizarse para la producción de SCP por métodos rentables. Los laboratorios de investigación de la Svenska Socker Fabrik, en Arlöv (Suecia), desarrollaron un proceso, llamado Symba, cuyos beneficios cubren con creces los gastos de purificación.

El proceso se basa en la acción simbiótica de Endomycopsis fibullinger, productora de amilasa, y que hidroliza los residuos amiláceos, y la Candida utilis, que consume los productos hidrolizados. Como la Candida crece mucho más rápidamente, el producto final está constituido principalmente por esta levadura. El sustrato no necesita ningún tratamiento previo, excepto la esterilización con vapor, y el contenido en materia orgánica se reduce en un 90%. Con los residuos de una fábrica de almidón se han producido, en Suecia, 1.500 ton/año de levadura Symba, que contiene 45% de proteínas, cuya composición en aminoácidos es semejante a la que se ha visto en páginas anteriores. En cambio, se distingue porque la proporción de ácidos nucleicos no llega al 4,5%, lo que permite un consumo más amplio, sin incrementos nocivos del ácido úrico. La levadura Symba puede utilizarse, como complemento proteico en alimentos para el hombre, por su olor y sabor suaves.

Las fábricas de zumos cítricos también son muy contaminantes. Los residuos de corteza y pulpa son el 55% de la fruta consumida. Este residuo, después de prensado, suele desecarse, dando un pienso de bajo valor proteico. El líquido de prensa contiene de 5 a 10% de azúcares, y se ha utilizado para obtener levaduras. Sin embargo, el líquido se vierte, en gran parte de las industrias, a los ríos, dando lugar a una contaminación grave, ya que tiene una elevada demanda biológica de oxígeno.

En el Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos de Valencia se desarrolló un proceso de obtención de levaduras en el que se utiliza, como sustrato, el residuo total triturado del que se recuperan previamente los aceites esenciales. La levadura utilizada es la Candida utilis que en dieciseis horas alcanza el máximo crecimiento, consumiendo los azúcares del medio de cultivo. Como fuente de N, debe añadirse nitrato amónico en la proporción de 0,17 g por gramo de azúcares. El pienso obtenido tiene la composición que se da en el Cuadro 5.18.

Las grandes cosechas de cereales: arroz, trigo, maíz, etc., producen anualmente grandes cantidades de residuos, formados principalmente por celulosas, hemicelulosas y lignina. La paja, la cascarilla de arroz y los zuros de maíz son fuentes inmensas de hidratos de carbono, utilizables por levaduras y renovadas cada año.

CUADRO 5.18. Composición del pienso de naranja IATA y del pienso normal de corteza desecada.

	Pienso IATA (%)	Corteza desecada
Proteína	22,2	7
Grasa	2,2	2,9
Ceniza	11,0	9
Fibra cruda	12,0	12,2
ELN	52,6	68,9

El método se basa en una hidrólisis previa de los hidratos de carbono de la paja y cascarilla, en medio ácido caliente, seguida de neutralización del líquido y siembra y desarrollo de la levadura.

En todos los casos en que se utilizan residuos impuros (lejías de las fábricas de papel, residuos lignocelulósicos, posiblemente residuos urbanos, etc.), la cuestión principal estriba en desarrollar métodos de purificación que permitan utilizar las proteínas producidas, para consumo en alimentos, sin problemas de toxicidad, ni de características organolépticas extrañas. Aún así, los rechazos psicológicos, por el origen de las materias primas, producirán retrasos importantes en el consumo de estas proteínas.

5.10.4. Proteínas de bacterias, hongos y algas

Algunas bacterias son apropiadas para la obtención de proteínas por su alto contenido en éstas (50-85%), por su gran velocidad de multiplicación (hasta ochenta generaciones por veinticuatro horas) y porque pueden crecer a temperaturas más elevadas que las levaduras, con las consiguientes ventajas en los equipos de refrigeración. Sin embargo, hasta ahora no se han producido desarrollos industriales importantes de los procesos que multiplican bacterias.

Varias empresas han desarrollado procedimientos, utilizando especies de Pseudomonas, sobre sustratos de n-parafinas. El producto tiene 65-75% de proteínas, 10-15% de grasas, 10-12% de hidratos de carbono y 6-12% de cenizas.

La pauta de aminoácidos esenciales es parecida a la de las levaduras, pero con la ventaja de que contienen más metionina (2%), triptófano (0,9%) y cisteína (0,6%) (Cuadro 5.16). El contenido en ácidos nucleicos de las bacterias es, en general, muy alto, llegando al 15-16% en el producto seco.

Más interés tendrá, en el futuro, el aprovechamiento, como sustrato, de residuos celulósicos, como se realiza en los rumiantes, en los que 1 kg de urea sustituye a 5-8 Kg de proteínas en piensos. Para ello será necesario seleccionar bacterias celulósicas que al mismo tiempo sean buenas sintetizadoras de proteínas, o bien utilizar asociaciones de bacterias, o de bacterias y hongos, o de bacterias y levaduras.

De gran interés son las especies bacterianas que crecen sobre mezclas de aceites y agua, que son residuos contaminantes de muchas industrias, desde los vertidos de las fábricas de automóviles hasta los alpechines de las de aceite de oliva, y en los que las proteínas producidas pueden cubrir los gastos de descontaminación. Otros sustratos utilizados son el metano y el metanol.

Los hongos crecen bien en una variedad de sustratos y en un amplio margen de temperatura y de pH, pero su multiplicación es más lenta que la de las levaduras y bacterias. La capacidad de muchas especies de hongos para hidrolizar celulosa y otros polisacáridos es muy interesante, porque permite su asociación con levaduras o bacterias para la producción de proteínas de residuos agrícolas e industriales (bagazos, paja, cascarilla, cortezas de naranja, etc.). Especies de Mirothecium, que crecen a 30-35 °C, degradan la celulosa muy rápidamente. La posibilidad de desarrollar instalaciones pequeñas y rentables, capaces de utilizar residuos en las propias granjas, se ha considerado por diversos institutos de investigación.

Por otra parte, los hongos tienen una proporción importante (30-60%) de proteínas de buena calidad (Cuadro 5.16).

Los aminoácidos limitantes son, como en las levaduras y bacterias, la metionina y el triptófano, y sus proporciones son más parecidas a las de

las levaduras. El contenido en ácidos nucleicos es bajo, y no da lugar a problemas de ácido úrico.

Las algas son otra fuente potencial de proteínas que, en principio, puede ser una de las soluciones adecuadas para la alimentación futura de la humanidad. Las algas fotosintéticas fijan el CO_2 y la energía solar, y realizan la síntesis de materia orgánica a velocidades que son cientos de veces mayores que las de las plantas superiores. Mediante su cultivo se producen alimentos en un proceso inverso al de su consumo respiratorio y catabólico, completando así un ciclo natural en el que la única aportación externa es la energía solar. El ciclo completo, utilizando el CO_2 y los desechos humanos, se ha estudiado para vehículos espaciales.

Sin embargo, las dificultades tecnológicas para realizar el proceso industrialmente son importantes y están sin resolver, por lo que la producción en gran escala no parece probable en un futuro próximo.

Las algas utilizadas son varias; las más importantes son: Chlorella y Scenescemus, o también Chlamidomonas, Coelestrum, Crisophita, Nostocales, Anabaena y Spirulina.

Algunas pueden cultivarse también en medio heterótrofo con un sustrato de carbono orgánico mixto con CO_2. Este tipo de cultivo tiene interés como medio de depuración utilitaria de aguas residuales urbanas e industriales.

El proceso es más interesante para los países con gran insolación y temperaturas medias altas. También es apropiado para terrenos pantanosos y para marismas, en donde pueden asociarse a piscicultivos.

Por su composición, las algas constituyen una fuente de nutrientes de gran valor. En el Cuadro 5.19. se dan algunos datos.

La proporción de aminoácidos esenciales es buena, como se ve en el Cuadro 5.16. Respecto al PER de las proteínas de Chlorella se ha dado la cifra de 2,2, superior al de soja y un poco inferior al de la leche. El contenido en vitaminas es muy importante, siendo especialmente ricas, sobre todo, en beta-caroteno, y también en tiamina, riboflavina, ácido nicotínico, biotina y cobalamina.

Las pruebas de alimentación humana han dado los límites de tolerancia entre 35 y 100 g por día. Uno de los problemas que se presentan es la baja digestibilidad de la pared celular celulósica.

CUADRO 5.19. Composición de algas secas.

	Cultivadas en medio	
	Autotrofo	Heterotrofo
Proteínas	55-65	40-50
Carbohidratos	15-30	45-50
Grasas	4-7	3-5
Cenizas	8-9	4-5
Fibra	1-2	1,5-4
Humedad	4-5	3-4

La gran capacidad de las algas para la depuración de aguas y para la biosíntesis proteica hace prever, en los próximos años, un fuerte desarrollo de la investigación científica y tecnológica de este campo.

El futuro de las proteínas de microorganismos depende de la investigación. Por una parte para desarrollar procesos industriales eficaces y rentables y, por otra, para encontrar métodos de fraccionamiento y purificación que permitan conseguir proteínas de buena digestibilidad, carentes de efectos perjudiciales y de toxicidad crónica (ácido úrico, efectos gastrointestinales), libres de contaminantes cancerígenos o de cualquier otro efecto nocivo y agradables al paladar, a la vista y al olfato.

Estas proteínas podrán convertirse en productos fibrosos y en alimentos compuestos, de amplia aceptación para consumo humano y directo, y las calidades inferiores podrán dedicarse a piensos.

Se cree posible, en el futuro, la asociación simbiótica de algas y microorganismos fijadores de N_2 del aire, como una solución total para la biosíntesis de alimentos, utilizando la energía solar.

5.11. Grasas plásticas

Bajo el epígrafe "grasas plásticas comestibles", se integran los sistemas grasos polifásicos que, según contengan o no agua, se clasifican en dos grupos bien diferenciados: *a)* mezclas de triglicéridos líquidos y sólidos (sebo, manteca y las denominadas "grasas concretas", más conocidas por el término inglés "shortening"), y *b)* sistemas en que el medio líquido es una emulsión, predominantemente de agua/aceite (mantequilla y "margarina").

La plasticidad de las grasas es necesaria para mantener una consistencia adecuada para su uso, en un margen amplio de temperaturas. Esto exige una mezcla muy heterogénea de glicéridos de tal modo que, durante un extenso intervalo, exista una mezcla de fase líquida y sólida; influye también el tipo de cristales (alfa, beta, beta', etc.) formados. Una grasa con un glicérido dominante tiende a cristalizar en forma beta, estable y granulosa, y funde en un intervalo corto de temperatura. En cambio, en grasas con glicéridos muy diversos es mayor el poliformismo cristalino y también la tendencia a la formación de cristales de pequeño tamaño.

Estos se favorecen por el enfriamiento rápido de la grasa fundida, lo que da mayor consistencia al producto solidificado.

5.11.1. Los sebos

La grasa del tejido adiposo del ganado bovino, ovino y caprino, se conoce con el nombre de sebo. En general, se obtiene separándola de este tejido adiposo, por fusión seca, fusión en agua o extracción con disolventes. La extracción con disolventes se aplica, sólo excepcionalmente, al agotamiento de grasa de los residuos procedentes de otros sistemas de extracción, obteniendo un residuo proteico desengrasado, de alto valor, como la harina de carne, en alimentación animal.

La grasa del tejido situado junto a las vísceras renales recibe el nombre de sebo en rama y es de más apreciada calidad. En cualquier caso, para poder ser calificado del grado comestible, la temperatura de tratamiento, en el proceso de extracción, no puede ser superior a 55 °C ("premier jus").

Sometiendo el sebo a presión, a temperatura ambiente, se separa un producto oleoso, "óleo", y una fracción sólida "estearina".

En el Cuadro 5.20 vemos sus características más importantes.

El óleo es semiaceitoso y se utiliza en la industria de bollería y se llama también oleomargarina.

CUADRO 5.20. Características del sebo de buey y sus fracciones* y de la manteca de cerdo.

	Sebo	Oleomargarina	Estearina	Manteca de cerdo
P.f.(°C)	45	33	53	36
Título(°C)	42		50	32
Ind. Iodo	34	50	22	60

* Valores medios aproximados.

La estearina de mejor calidad se utiliza para componer grasas de pastelería (apartado 5.11.3, página 220) y, la mayor parte, para usos industriales (jabones, alcoholes grasos, etc.). Una grasa de buey, fundida a mayor temperatura (65 °C), se usa principalmente por la industria química.

En el sebo de buey, la proporción de ácidos grasos saturados es superior al 50% y es característico que la mayor parte del ácido palmítico está en posición 1; los más abundantes son el oleico (40%), palmítico (30%) y esteárico (20%).

5.11.2. La manteca de cerdo

El cerdo suministra dos tipos de grasa, dependiendo de que el tejido adiposo de que procede sea subcutáneo (tocino) o se halle recubriendo alguna de las vísceras del animal (la "pella", en el caso de las renales). Su extracción es análoga a la del sebo de buey.

El tocino, hasta hace años, era, en su mayoría, consumido en fresco, en salazón o ahumado. Sin embargo, y como consecuencia de la elevación del nivel de vida registrado en España durante los años 60, ha crecido, a gran ritmo, la cantidad que se funde para la extracción de su grasa, superando mucho al destinado a consumo directo.

La manteca propiamente dicha, más dura y consistente que la grasa de tocino, se obtiene por fusión de la "pella" y, como tal, se viene utilizando en la alimentación humana desde antiguo.

Sus características más importantes se observan en la tabla 5.20.

Los ácidos más abundantes en la grasa de cerdo son el oleico (45%), el palmítico (25%) y el esteárico (14%). El tipo de alimentación del animal influye marcadamente sobre la composición en ácidos grasos, de forma que las dietas grasas (normalmente bastante insaturadas) elevan el contenido en oleico y las dietas no grasas (ricas en hidratos de carbono) aumentan la proporción de palmítico y esteárico. Así, la manteca de los cerdos de Baleares, en cuya alimentación se incluye el higo (abundante en hidratos de carbono), como ingrediente de su pienso, resulta más dura que la procedente de los cerdos ibéricos, cebados con bellota (ricas en aceite), en las dehesas de Extremadura. En el último caso, se llega a superar la cifra de 70 para el índice de iodo.

La proporción de insaturados de la manteca de cerdo es cercana al 60% y contiene alrededor del 10% de linoleico lo que, unido a la falta de tocoferoles, hace que se enrancie más fácilmente que los aceites vegetales.

La distribución de sus glicéridos no es muy heterogénea y abunda el tipo: Sat-Sat-Insat., con palmítico en posición dos; esto le da estrecho margen de fusión y estructura granulosa por predominio de cristales grandes de forma beta.

5.11.3. Grasas para la pastelería y panadería (shortenings)

Muchos productos horneados llevan grasas plásticas que sirven para darles sus estructuras típicas y sus características de conservación (rebanadas de pan tostado, ensaimadas, croissants, etc.).

En unos casos, se utiliza la manteca de cerdo o sebos comestibles; en otros, mezclas artificiales formadas por aceites hidrogenados y grasas de punto de fusión adecuado, para dar el margen de plasticidad necesario y las propiedades adecuadas para su fin. Estas mezclas se llaman "shortenings" en el lenguaje industrial.

El término "shortening", utilizado en Estados Unidos para designar las grasas plásticas comestibles anhidras, se deriva de la facultad que éstas tienen para hacer fácilmente "desgranables" o laminados los productos de repostería con ellas fabricados. Esta característica depende, fundamentalmente, del efecto lubricante de la grasa utilizada y de su tendencia a formar películas finas, envolventes de los glóbulos de masa, que dan al producto terminado su aspecto esponjoso, por atrapamiento de aire durante el amasado y batido, o la estructura hojosa, por laminación.

Las grasas con amplio margen de plasticidad se producen mediante mezclas de aceites hidrogenados con otras de punto de fusión alto; una composición muy heterogénea en triglicéridos aumenta el margen de temperaturas en que persiste la plasticidad; por el contrario, el predominio de un grupo de triglicéridos hace que la grasa funda en un margen estrecho de temperaturas.

Las características de cristalización también influyen en la plasticidad; la forma beta' (apartado 5.4, página 174) es favorable, porque da microcristales que embeben la fase líquida y favorecen la plasticidad y las propiedades para hornear; en cambio, la forma beta da cristales grandes, estructura granulosa y menor capacidad para incorporar aire en las pastas.

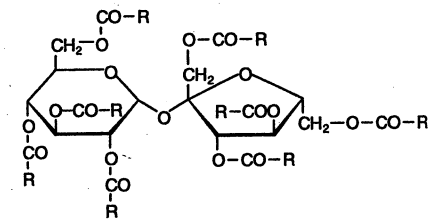
Por ejemplo, la manteca de cerdo tiene una estructura granulosa por la abundancia de cristales grandes, y sus propiedades como shortening mejoran por transesterificación que da una distribución de glicéridos más heterogénea y al azar.

Los "shortenings" utilizados en la fabricación de hojaldre se caracterizan por su alto punto de fusión y su gran adhesividad, indispensables para conseguir que las capas de grasa, intercaladas en la masa trabajada, no se desprendan de la misma al ser cocidas en el horno, evitando, de este modo, la fuga de los gases que dan lugar al crecimiento del hojaldre.

Hay una demanda para productos de bollería y de "snacks" (ensaimadas, croissant, hojaldres, etc.) bajos en calorías y sin grasas saturadas y, para este fin, se han propuesto varios sustitutivos.

El más interesante parece ser el llamado "Olestra" que, en el momento de escribir este libro, acaba de ser aprobado, para "snacks", por el Food Advisory Committee de la FDA (EU).

El producto es un éster de la sacarosa con ácidos grasos saturados de 6, 7 y 8 carbonos, que tiene las características de las grasas, pero que no es digerido por las enzimas intestinales y no se absorbe. Sin embargo, después de 8 años de aportar datos, sobre su inocuidad para la salud, ha sido aprobado, con la condición de que figure en la etiqueta.



Olestra
Multiéster de la sacarosa

R–CO = cadenas de los ácidos grasos

caproico (6C)
enántico (7C)
caprílico (8C)

5.11.4. Transesterificación para mejorar las propiedades de las grasas sólidas

a) Transesterificación en fase líquida ("randomización"). La primera posibilidad de modificar las grasas naturales, ofrecida por la reacción de transesterificación, es la de llevarlas a la constitución de equilibrio, en la que se cumplen las leyes de la distribución al azar.

Si, en una grasa determinada, la relación molar, ácidos saturados/glicéridos trisaturados, es superior al valor prescrito por el cálculo de probabilidades, la transesterificación al azar incrementara la proporción de los últimos aumentando, como consecuencia, su punto de fusión y su consistencia. En caso contrario, será la fluidez la que se incremente, al tender la reacción al equilibrio. La variedad de constituciones glicerídicas que puede conseguirse, a través de esta reacción, realizada en fase líquida, depende del adecuado control del tiempo de reacción (mediante desactivación del catalizador) antes de llegar al equilibrio.

Por otra parte, la heterogeneidad estructural que se logra en una grasa, mediante el reparto al azar de sus ácidos grasos entre las moléculas de triglicéridos, contribuye a mejorar las características de "shortenings" y margarinas, al incrementar la energía interfacial sólido/líquido, con la disminución del tamaño de los cristales.

El uso de la manteca de cerdo en repostería ha estado, en gran parte, desplazado por los "shortenings" fabricados con grasas vegetales hidrogenadas. Entre las causas de este desplazamiento, es importante la tendencia a la macrocristalización, fenómeno vulgarmente conocido por "granado", de la manteca de cerdo, motivado por la ordenación especial de sus radicales ácidos en las moléculas glicerídicas.

Debido a esta característica, durante el batido incorpora poca cantidad de aire, que además pierde con facilidad durante el horneado, haciendo que el volumen final del producto sea, comparativamente, mucho más pequeño que el que se obtiene utilizando grasas plásticas de origen vegetal.

Esta tendencia al "granado" es debida, concretamente, a la gran cantidad de 2-palmitooleoestearina (OPE) que contiene (aproximadamente 1/4 del total) y que cristaliza en macrocristales. Durante el proceso de transesterificación en fase líquida, el radical palmitilo emigra parcialmente de la posición 2 a las 1 y 3, de acuerdo con las leyes de la distribución al azar, dando lugar, en conjunto, a formas menos simétricas que las

originales, con menos tendencia a la formación de dichos macrocristales.

Hay un tipo de "shortening" que recibe el nombre de "superglycerinated fat", con gran capacidad de absorción de gases y caracterizado por contener monoglicéridos y diglicéridos en cantidades apreciables; las características tensoactivas de estos componentes incrementan la compatibilidad de la grasa con la disolución acuosa de azúcar, portadora, al mismo tiempo, de los huevos añadidos a la masa.

b) Transesterificación dirigida. El equilibrio de la reacción de transesterificación puede ser desplazado en beneficio de algunos de sus componentes, si éstos son cristalizados al mismo tiempo que la reacción progresa.

Para enriquecer la mezcla en triglicéridos trisaturados, basta descender la temperatura de la masa reaccionante en equilibrio, hasta que dichos triglicéridos comienzan a cristalizar. La siembra de cristales hará de semilla, para el progresivo desplazamiento en su beneficio.

Este método permite obtener grasas con proporciones de glicéridos, a la medida de las necesidades de uso y margen de fusión deseado.

Una aplicación muy interesante es la llamada transesterificación dirigida selectiva que permite transformar una grasa semisólida en aceite culinario más una grasa sólida.

En la transesterificación dirigida normal, la transformación de cristales es poco selectiva y se forman a expensas de glicéridos trisaturados y disaturados con lo cual la fase líquida de p.f. más bajo disminuye.

Pero si lo que se pretende es obtener, por cristalización fraccionada de las grasas modificadas, aceites culinarios y de ensaladas, con buenos rendimientos y alta estabilidad al enturbiamiento, el factor de la selectividad es decisivo.

En el proceso desarrollado por el Dr. Domingo Martín y col., la siembra con cristales de triglicéridos trisaturados se realiza a una temperatura tal que sólo moléculas de este tipo se encuentran en estado de sobresaturación, en la fase líquida reaccionante. Una vez conseguida la siembra, se desciende la temperatura lentamente hasta que la constitución de la mezcla líquida es la deseada. Este es el proceso que ha sido designado por los autores bajo el término "transesterificación selectiva".

En tal sentido, merecen especial mención los resultados conseguidos aplicando este proceso a la modificación de la grasa de cerdo. Se obtiene una grasa sólida y un aceite culinario con una elevada proporción de ácido oleico.

En síntesis, el proceso total incluye dos etapas: transesterificación selectiva de la grasa y fraccionamiento de la misma, ya modificada, por cristalización de los glicéridos de alto punto de fusión y subsiguiente filtración o centrifugación para la separación de las fases sólida y líquida.

Estos procesos pueden adaptarse para modificación de grasas distintas para fines muy diversos.

5.11.5. Mantequilla

Es fundamentalmente una emulsión de tipo agua en grasa (w/o), cuya fase continua está constituida por los glicéridos de grasa de leche y cuya fase dispersa está formada por agua, en la cual hay disueltas pequeñas cantidades de componentes del suero lácteo.

La mantequilla se produce a partir de la crema de leche, separada antiguamente por decantación natural y, actualmente, mediante centrifugación de la leche entera. La crema es una emulsión tipo grasa en agua (o/w), cuya concentración en grasa oscila entre márgenes muy amplios.

En el Cuadro 5.21 se da la composición típica de una mantequilla y algunas características de su fase grasa, entre las que figuran los índices de iodo y de saponificación que, durante muchos años, han servido como criterios de calidad y pureza.

A partir de la nata, separada de la leche y pasterizada, se produce la mantequilla en proceso de varias etapas: enfriamiento y maduración, batido, separación del suero y amasado.

La nata es una emulsión tipo grasa en agua, en la que la grasa se encuentra en estado globular, recubierto cada glóbulo por una membrana compuesta por proteínas y fosfátidos. Para favorecer la inversión de la emulsión, se induce la desestabilización por enfriamiento. En esta etapa de enfriamiento-maduración, se genera el aroma y se produce una ligera acidificación, por acción de los microorganismos añadidos, del tipo de los Leuconostoc citrovorum, Leuconostoc paracitrovorum, Streptococcus lactis y Streptococcus cremoris. En función de las proporciones relativas y los tipos seleccionados, se producirán los aromas y la acidificación deseada y se facilitará la inversión de la emulsión, en la etapa de batido.

Para la maduración, la nata pasterizada y caliente se enfría a una velocidad de un grado centígrado cada seis minutos, aproximadamente, a fin de provocar la cristalización de los glicéridos, de manera que la mantequilla tenga una buena extensibilidad, y luego se mantiene a la temperatura de maduración, de 8 a 14 grados centígrados según el tipo de nata, unas 28-30 h para natas ácidas y de 45-50 h para natas no ácidas (denominadas "dulces").

CUADRO 5.21. Componentes de la mantequilla.

Componente	Porcentaje en peso
Grasa de leche	80 (mínimo)
Agua	16 (Máximo)
Proteínas	1,0
Fosfátidos	0,2-1,0
Sales minerales	0,1-0,15
Lactosa y ácido láctico	0,3-0,5
Vitaminas y provitaminas	100 ppm.
Diacetilo	2-5 ppm.
Fase Grasa	
Ácidos grasos principales	Porcentaje en peso
Ácidos grasos de cadena corta (C4, C6, C8, C10) (Índice Reichert-Meissl)	10
Ácidos grasos de cadena media (C12 y C14)	16
Ácidos grasos saturados de cadena larga	38
Ácidos grasos insaturados de cadena larga	33
Insaponificable (por 100)	<0,5
Esteroles (mg/100 g grasa)	185-285
Colesterol (mg/100 g grasa)	98
Índice de iodo	38
Índice de saponificación	243

El batido es la operación encargada de invertir la emulsión y provocar la separación del suero. Si la maduración ha sido adecuada, el batido formará gránulos de mantequilla de buen tamaño (2 a 5 mm de diámetro medio) y excelente textura.

El desuerado separa los gránulos de mantequilla para el amasado posterior y evita que la presencia de excesivas cantidades de lactosa y proteínas residuales perjudique la posterior conservación de la mantequilla. Esta operación incluye uno o varios lavados con agua, a baja temperatura.

Los gránulos de mantequilla lavados se destruyen, en la etapa de amasado, dando lugar a una masa homogénea y plástica. En esta etapa, se produce la reducción del tamaño de gotas de la fase acuosa y se destruyen uniones entre sólidos grasos. Esta operación es de gran importancia, pues de ella depende, en gran manera, la textura posterior de la mantequilla.

La mantequilla está formada por una fase grasa líquida continua, en la que están distribuidos los cristales de la fase sólida, microgotas de suero acuoso y algo de aire en microburbujas.

La extensibilidad de la mantequilla es, junto con el aroma, una característica importante de apreciación, pero depende mucho de la temperatura.

Mediante la técnica de dilatometría (apartado 5.4, página 174), se puede determinar la proporción de sólidos de la grasa en función de la temperatura, y obtener así una información que permita prever las propiedades de consistencia y extensibilidad de la mantequilla. La experiencia demuestra que las emulsiones de este tipo, presentan una buena extensibilidad y "untado" manual, cuando el 25-35% de la grasa se encuentra en estado sólido.

En muchos casos, por debajo de 15 °C son demasiado duras y, entre 20 y 25, se ablandan demasiado. Por esta razón, la industria debe preparar mantequillas para condiciones climáticas muy distintas y, para algunos casos especiales, la grasa de leche, previamente separada,

se modifica por transesterificación al azar o dirigida (apartado 5.11.4, página 221).

Por hidrogenación, se han conseguido mantequillas, destinadas fundamentalmente a países cálidos, que pueden comercializarse conservando buena textura a temperaturas de 30 °C y aún superiores.

• *Alteraciones de la mantequilla*

La acción hidrolítica de lipasas microbianas produce olores acres, debidos a los ácidos grasos libres de bajo peso molecular (butírico, caproico, etc.). Por otra parte, por su contenido en glicéridos insaturados, se enrancia por oxidación que está favorecida por trazas de hierro y cobre.

Por la presencia de agua existe el riesgo de crecimiento de hongos. Para evitarlo, se ha venido practicando, con éxito, la impregnación de los materiales de envase con disoluciones de agentes conservadores (ácido sórbico, sorbatos, benzoatos).

Las temperaturas altas, con posterior enfriamiento, que la mantequilla puede sufrir durante la comercialización, dan lugar a fenómenos de exudación de fase grasa líquida y recristalización posterior, perjudicando el aspecto y la sensación al paladar, al quedar "arenosa" y grasienta.

• *Valor nutritivo y organoléptico*

Como alimento, la mantequilla tiene un alto poder energético, 7,2 Kcal/g como mínimo, con un elevado contenido en vitamina A, (unos 100 mg/Kg) si bien hay oscilaciones estacionales de importancia, porque la vitamina A procede del beta-caroteno que se encuentra en los pastos, razón por la cual la leche producida en primavera-verano puede tener doble contenido en vitamina A que la del resto del año. De igual manera sucede con la vitamina D, cuyo contenido oscila entre 0,1 y 1,0 U.I. por gramo.

Para aumentar la proporción de ácidos insaturados, y en relación con el efecto sobre la colesterolemia, se ha propuesto la alimentación de las vacas productoras de leche con piensos que contienen un aceite poliinsaturado del tipo de los de girasol, soja, etc. Estas grasas se incorporan al pienso, en forma microencapsulada, y la grasa de leche producida tiene un mayor contenido en ácidos poliinsaturados (ácido linoleico, etc.), los cuales influyen notablemente en las propiedades reológicas de la mantequilla que con ella se fabrique, llegándose, por ese camino, a obtener tipos de buena extensibilidad, aun a temperaturas de refrigerador (unos 5 °C), aparte de ser más aptas para evitar las tasas altas de colesterol en sangre.

Los componentes aromáticos influyen mucho en la calidad organoléptica de las mantequillas. Se han identificado, entre otros, los que vemos en la Figura 5.30. El diacetilo y el dimetil-tioéter contribuyen mucho al aroma.

5.11.6. Margarinas

La margarina fue desarrollada, como sustitutivo de la mantequilla, con objeto de cubrir el déficit de producción de ésta. Está constituida por una emulsión tipo agua/grasa en la que la fase acuosa puede contener aditivos tales como leche desnatada, sal y conservadores, y la fase grasa lleva, generalmente, colorantes, aromas y emulgentes. Excepcionalmente lleva, en pequeña proporción, grasa de leche de vaca.

No obstante su carácter de sustitutivo, la margarina ofrece más posibilidades de variedad y adaptación a las necesidades o costumbres, lo cual ha facilitado su desarrollo e incrementado su consumo.

En un principio, la única materia prima utilizada para la preparación de la fase grasa fue la fracción de bajo punto de fusión del sebo vacuno, oleomargarina.

Entonces se creía que el ácido graso más abundante, en la grasa de buey, era el ácido

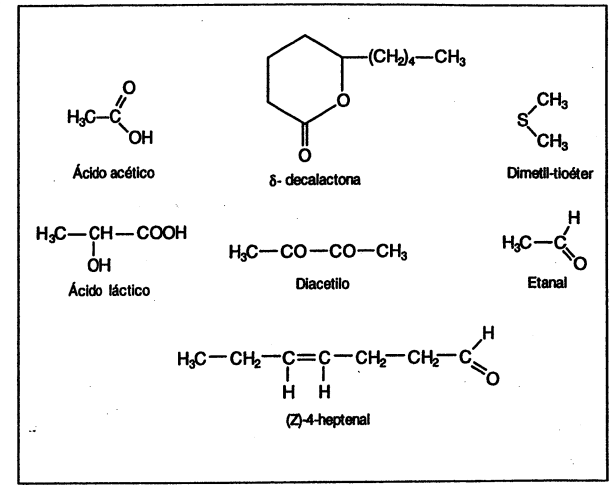


FIGURA 5.30. Componentes aromáticos de la mantequilla.

margárico (saturado de 17 carbonos) y de esto procede el nombre perpetuado de margarina.

Con los avances conseguidos en la refinación de aceites vegetales y la aplicación de la hidrogenación al endurecimiento de los mismos, se han conseguido gran número de mezclas diferentes cuyo comportamiento en la fusión es adecuado para diferentes tipos de margarina.

Mediante hidrogenación, en condiciones adecuadas, se pueden conseguir grasas que, además de fundir bien en la boca, tienen el margen de plasticidad requerido para su buena extensibilidad, a bajas temperaturas. Sin embargo, el método más adecuado y que actualmente se aplica con mayor extensión a la preparación de grasas para margarinas, se basa en la combinación de hidrogenación y transesterificación, quedando los ácidos repartidos al azar en los glicéridos de la mezcla, con lo que se mejora el intervalo de plasticidad de aquélla.

La preparación de una margarina comienza por la de la fase grasa, que ha de estar refinada totalmente para eliminar acidez, color, olor y sabor, de las materias primas. A la fase grasa se agregan, en caliente, los conservadores si son oleosolubles (ácido sórbico), los antioxidantes (BHT, BHA, galato de propilo, alfa-tocoferol, etc.), los emulgentes (menoestearato de glicerina, lactopalmilato de glicerina, lecitinas, etc.) y los colorantes (beta-caroteno). Simultáneamente se prepara la fase acuosa, incluyendo leche o componentes lácteos y sembrando los cultivos, si es éste el caso, o simplemente agregando los aditivos, tales como conservadores solubles (sorbatos, benzoatos), sal común, acidulantes (ácido cítrico, ácido ascórbico). Preparadas ambas fases, en un depósito de acero inoxidable, con agitador, se va agregando, siempre en caliente (40-50 °C), la fase acuosa sobre la fase grasa mientras se agita vigorosamente. Así se obtiene la emulsión, a la cual se agregan, en el último momento, los aromas sintéticos y las vitaminas (vitamina A y vitamina D). Ambas fases, y la emulsión ya formada, antes de agregar aromas y vitaminas, se pasterizan. Luego se solidifica y se envasa.

La margarina de mesa es una de las grasas más exigentes en constitución glicerídica, pues además de fundir rápidamente en la boca, debe ser fácil de "untar" y no ponerse excesivamente dura a temperaturas de refrigerador doméstico.

Para cubrir las exigencias de la variada demanda de tipos de margarinas se recurre, además, a mezclas de grasas que contienen ácidos grasos cortos con otras de ácidos largos saturados e insaturados.

Una mezcla de estas grasas, sometida a transesterificación al azar, da lugar a glicéridos en los que participan ácidos grasos cortos y ácidos grasos insaturados y saturados de cadena larga, con una distribución amplia de tipos de glicérido y buen margen de plasticidad.

Las mezclas grasas ricas en un determinado tipo de glicérido, suelen tener tendencia a la formación de grandes cristales que dan a la margarina un aspecto sin brillo y sensación áspera al paladar. Por el contrario, una distribución amplia de tipos de glicéridos, da lugar a cristales más pequeños y aspecto homogéneo, continuo y brillante.

La etapa de enfriamiento se realiza de forma que favorezca la formación de cristales beta' y evite los de estructura beta, que dan sensación granulosa o "arenosa" en el paladar. Los cristales beta' tienen un diámetro de 0,3 a 0,8 μm.

La fase acuosa no suele ser mayor que el 20% y está constituida por el agua y los aditivos solubles en ella, o bien se agrega leche descremada y cultivos selectivos, para la producción de aroma similar al de la mantequilla. En todo caso se suelen agregar aromas artificiales, diacetilo, aldehídos, etc. (ver Figura 5.30).

También se añaden ácidos cítrico, láctico, etc., que bajan el pH, inhiben el desarrollo de bacterias y secuestran iones metálicos activadores del enranciamiento.

Actualmente, por la preocupación social por la tasa de colesterol en sangre, se fabrican margarinas en las que grasas con buena proporción de ácidos di- y triinsaturados se mezclan con grasas hidrogenadas y transesterificadas, para fabricar margarinas con amplio margen de plasticidad y buenas propiedades dietéticas.

RESUMEN

1. Los aceites y grasas comestibles se obtienen de la aceituna, de las semillas oleaginosas y de productos animales. El aceite de soja es el de mayor producción mundial.

2. Los componentes mayoritarios de las grasas son los glicéridos, y otros componentes son fosfolípidos, esteroides, etc.

3. De la producción de ácidos grasos saturados e insaturados dependen las propiedades de cada grasa.

4. Los aceites y grasas son alimentos calóricos y portadores de las vitaminas liposolubles.

5. Para la identificación de las grasas y aceites y para prever sus propiedades tecnológicas se usan varios índices analíticos fisicoquímicos.

6. El proceso de obtención de aceite de oliva es principalmente por prensado y los de semillas se extraen por prensado o por extracción con hexano. Sus aspectos químicos están descritos en este capítulo y también sus caracteres nutritivos y su relación con la aterosclerosis.

7. El componente proteico de las semillas oleaginosas, abundante en las harinas residuales de extracción de aceite, es muy importante como alimento y como pienso.

8. En las oleaginosas hay algunos compuestos tóxicos que deben eliminarse, en procesos específicos de inactivación; además las propiedades de los aceites se mejoran con los procesos de refinación (desacidificación, decoloración, desgomado, desodorización, etc.).

9. Las propiedades reológicas de las grasas son importantes para sus usos en la industria de alimentos y dependen de la insaturación de sus ácidos grasos y de la heterogeneidad de sus triglicéridos, que son modificados por distintos procesos industriales.

10. Muy importantes, en la tecnología de los alimentos grasos, son las alteraciones de las grasas, que son enzimáticas (por lipasas y lipoxidasas principalmente) o puramente químicas (enranciamiento), cuyo mecanismo e inhibición deben conocerse. El uso de antioxidantes es una práctica usual.

11. La tecnología de las proteínas de soja, ha alcanzado un gran desarrollo y una gran importancia económica para alimentos y para piensos. Son deficientes en metionina y se suelen completar para corregir la deficiencia.

12. Otras grasas importantes son la mantequilla, las grasas plásticas animales o los aceites hidrogenados (margarinas), cuyo consumo en las industrias de panadería es muy grande y cuyas propiedades reológicas son específicas para estas aplicaciones; estas propiedades pueden mejorarse mediante transformaciones químicas (transesterificaciones, hidrogenaciones selectivas, etc.).

6

CÍTRICOS Y DERIVADOS

En este capítulo vamos a estudiar los componentes de las diversas partes de los frutos cítricos que tienen interés dietético o industrial, sus cambios en las distintas fases del proceso de obtención de zumos y su relación con la calidad.

Veremos también la importancia de los subproductos de esta industria y sus aplicaciones y los métodos de control del proceso y de la calidad de los productos que se obtienen.

6.1. Los frutos cítricos y sus derivados

Las especies más importantes de los cítricos son las siguientes:

a) Las naranjas dulces (Citrus sinensis) en sus variedades (cultivars), Valencia late, el grupo de las Navel, Salustianas, Sanguinas, etc.
b) Las mandarinas (Citrus reticulata e híbridos), Satsuma, Clementina, etc.
c) Los limones (Citrus limon), Fino, Lisbón, Eureka, Verna, etc.
d) Los pomelos (Citrus paradisi) Marsh-seedless, Red Blush, Ruby, etc.
e) Las naranjas amargas (Citrus aurantium), que se utilizan, principalmente, para la fabricación de jaleas y mermeladas.

6.1.1. Partes del fruto

1. El "flavedo" es el tejido exterior que está en contacto con la epidermis y en él abundan vesículas que contienen lípidos, aceites esenciales y cromoplastos.

2. Debajo del flavedo está el "albedo", que es un tejido esponjoso, blanco y celulósico y que constituye la mayor parte de la corteza.

El mismo tejido forma el corazón o eje central del fruto y ambos contienen los vasos que proporcionan al fruto el agua y los materiales nutritivos.

3. El endocarpio es la parte comestible de los cítricos y está formado por los carpelos o gajos, separados por las membranas intercarpelares; están compuestos por "vesículas", en forma de huso, que contienen zumo.

Al prensar estas vesículas, se separa el zumo que contiene componentes solubles y partículas en suspensión: colorantes, pectinas, tejidos desintegrados, etc.

La pulpa y el bagazo, que quedan al tamizar el zumo, contienen la mayor parte de las membranas intercarpelares y la parte fibrosa e intercelulósica de las vesículas y retienen mucho zumo.

La comestibilidad de la parte carnosa de la naranja está relacionada con su contenido en celulosa o en fibra bruta. Las variedades, como Navelate, que se mastican fácilmente dejando poco residuo fibroso, son muy apreciadas. La fibra y la pectina favorecen el buen funcionamiento del intestino y eliminan residuos metabólicos biliares, disminuyendo la colesterolemia y aumentando la eliminación de colesterol y ácidos biliares en las heces.

4. Las semillas, de cubierta dura lignocelulósica, contienen una importante cantidad de grasas.

La proporción de corteza y zumo en las naranjas puede verse en el Cuadro 6.1.

Los productos industriales más importantes derivados de los cítricos son: el zumo natural, el zumo concentrado y el zumo concentrado congelado.

CUADRO 6.1. Datos de composición de algunas variedades cultivadas en España, a índice de madurez 7,5.

Variedad	Washington Navel	Navelate	Cadenera	Valencia Late
Peso medio por fruto en gramos	192	178	143	152
Corteza (por pelado), por 100	30	26,5	31	32
Corteza (por expresión), por 100	45	41	42	45
Zumo, por 100	48	52	53,5	51
Sólidos solubles en zumo, por 100	11	10,5	11	11,5
Acidez (g de cítrico anhidro/100 ml de zumo)	1,44	1,41	1,43	1,52
Vitamina C (mg/100 ml)	51	52	57	53

Son también importantes los aceites esenciales, el pienso de corteza, las pectinas y los segmentos de mandarinas enlatados.

Tienen menos importancia los líquidos del prensado de las cortezas y el aceite de semillas.

a) Zumo natural envasado. Es un zumo pasterizado y enlatado estéril en "tetrapak". Almacenado a temperatura ambiente se conserva mucho tiempo pero su sabor se degrada a los pocos días.

b) Zumo natural refrigerado. Después de pasterizado, el zumo se enfría a 0-4 °C y se transporta rápidamente, en cisternas isotermas o refrigeradas (en camiones, trenes o barcos), hasta los puntos de destino, donde se envasa y distribuye como la leche pasterizada.

Es de conservación corta (15-20 días) y buena calidad.

c) Zumo concentrado congelado (quicq-frozen). es un zumo concentrado 4 o 6 veces, al que se restituyen aromas perdidos en la concentración y se congela rápidamente, a –32 °C, manteniéndose congelado, a –18 °C, hasta su consumo.

Los países que son grandes productores lo bombean, en forma semisólida a –8 °C, a grandes tanques en barcos congeladores, y lo envían a las centrales de distribución donde lo reparten o lo envasan.

Los envases familiares se mantienen en la cadena de frío y se diluyen con 3 o 5 veces su volumen de agua para obtener un zumo natural frío. Es un producto de muy alta calidad.

d) Zumo concentrado sulfitado. Es un zumo concentrado 6 veces y conservado con bisulfito (1.200-1.600 p.p.m.) que se envasa en bidones protegidos con plástico y se vende a las fábricas de bebidas refrescantes de naranja, que lo incorporan en pequeña proporción (8% en general) (de zumo natural).

Es un producto de baja calidad que no tiene aplicación como bebida directa.

e) Bebidas de naranja edulcoradas. En menor cuantía, se fabrican mezclas de zumos y triturados de naranja con azúcar, formando jarabes para diluir con agua y obtener una bebida de naranja.

En la Figura 6.1 se observa un esquema del proceso de fabricación de zumos.

Las naranjas pasan por una zona de lavado y ligera desinfección y por una clasificadora por calibres. Luego pasan a unas raspadoras que separan el flavedo en forma de un serrín amarillo que alimenta la línea de producción de aceite esencial. Esta fase no opera en buen número de fábricas.

Las naranjas raspadas pasan a las exprimidoras; las cortezas se llevan a una línea colateral para producir piensos o para las fábricas de pectina. El zumo se pasa por tamices para eliminar el exceso de pulpa, membranas y semillas y, a través de depósitos reguladores, se introduce en un desaireador, a vacío, para eliminar gran parte del oxígeno disuelto que produce aromas extraños y disminuye la vitamina C. Luego, pasa por un pasterizador de placas que inactiva enzimas y reduce la carga microbiana. El zumo pasterizado puede pasar a los concentradores o acondicionarse en forma natural, según los productos que se vayan a fabricar.

6.1.2. Componentes principales del zumo, albedo, flavedo y semillas

a) Zumo. Uno de los factores primarios de calidad, en los zumos cítricos, es el contenido en sólidos disueltos, que varía según la variedad, el grado de madurez y las técnicas de cultivo.

En el Cuadro 6.2 se dan algunas cifras que son normales para frutos maduros.

En el zumo, los componentes más abundantes son los azúcares y el ácido cítrico, que suman casi el total de los sólidos solubles. En la maduración, el contenido en azúcares aumenta y el de ácidos disminuye (véase apartado 6.2, página 234).

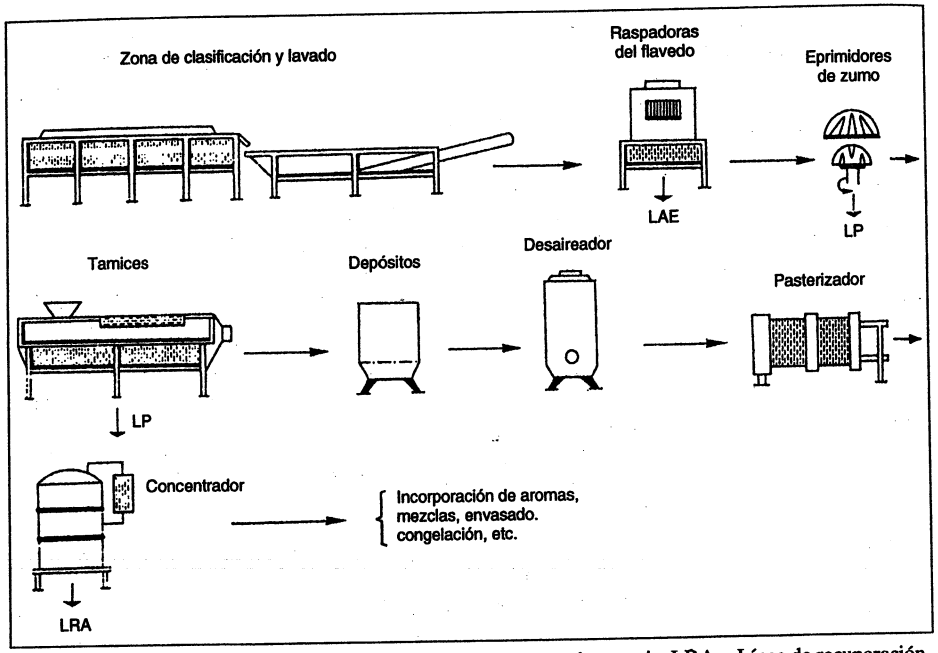


FIGURA 6.1. Esquema de una línea simple de fabricación de zumo de naranja. LRA = Línea de recuperación de aromas. LP = Línea de piensos. LAE = Línea de aceites esenciales.

CUADRO 6.2. Composición de zumos cítricos.

	Naranja	Mandarina	Pomelo	Limón
Sólidos solubles (g/100ml.)	9-15	8-13	6-12	8-10
Azúcares (g/100ml.)	5-12	7-12	5-8	1-3,5
Ácidos[1]	0,5-3,5	1-3	1,5-5	5-9
pH	3,3-3,8	3,2-3,6	2,8-3	2-2,3
Aminoácidos[2]	1,5-2,5	1,7-1,9	1,6-2	1-2
Vitamina C[3]	25-80	30-50	25-50	30-70
Carotenoides[3]	0,5-2	1-2,5	0,1-1	0,05-0,1
Grasas[3]	85-100	85-95	75-85	60-70

[1] Gramos de ácido cítrico anhidro por 100 ml.
[2] Número de formol (apartado 6.11).
[3] Miligramos por 100 ml.

El interés dietético de los cítricos se debe, sobre todo, a su contenido en vitamina C. En el zumo de las naranjas y limones son normales los valores entre 30 y 80 mg/100 ml. En las mandarinas y pomelos las cifras son algo inferiores.

Los aromas del zumo están en parte disueltos y en parte en suspensión. La mayor proporción procede del flavedo y se incorpora al zumo en el proceso de extracción, alcanzando hasta 0,1 g de esencias volátiles por 100 ml de zumo. En naranjas peladas cuidadosamente y lavadas, para evitar la incorporación de flavedo, se encuentran concentraciones del orden de 0,002 g/100 ml de zumo.

Los compuestos nitrogenados son escasos en los frutos cítricos. El contenido de N en las naranjas peladas puede variar entre 0,8 y 1,2 g/100 g de materia seca, lo que equivale a decir que un kilogramo de naranjas frescas tiene del orden de 1,5 a 2 g de N en distintas formas: inorgánico, proteico, de aminoácidos, etc. En el zumo hay de 50 a 200 mg de N/100 ml.

ESQUEMA 6.1. Principales componentes de la naranja y su significación en la industria de los zumos.

Azúcares (sacarosa, glucosa, fructosa) Ácidos (cítrico, málico)	Grados Brix; equilibrio acidez/dulzor; índice de madurez; rendimiento en zumos concentrados.
Pectinas (alto y bajo metoxilo)	Su degradación enzimática produce: clarificación del zumo natural y gelificación del concentrado.
Vitamina C Provitamina A (β-caroteno y otros carotenosides activos) Flavonoides	Pérdidas por oxidación. Pérdida por oxidación y por isomerización (luz). Preventivos de la fragilidad capilar.
Colorantes (carotenoides totales) Antocianos (en naranjas sanguinas)	Pérdida de color por O_2 y luz. Sintéticos añadidos para reforzar el color de zumos claros. Inestables. Pérdida de color con el tiempo.
Compuestos amargos (flavonoides) Compuestos amargos (limonina)	Sabor amargo del zumo de pomelo. Amargor diferido del zumo de naranja Navel.
Aromas (terpenos, aldehidos, ésteres, etc.)	Aceite esencial de corteza. Esencias recuperadas en la concentración de zumos. Aromatización de concentrados y bebidas.
Grasas y ceras (glicéridos y ésteres de alcoholes largos)	Aceite de semilla. Cutícula cerea de la piel.
Aminoácidos	Sus cromatogramas en lámina delgada sirven para detectar adulteraciones.
Minerales (Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+} y P)	Sus concentraciones y las relaciones entre ellas sirven para detectar adulteraciones.

El color típico del zumo de naranja se debe a los carotenoides que tiene en suspensión. En las naranjas sanguinas existen también antocianos. Otros componentes interesantes son los flavonoides y los compuestos amargos. Por extracción con éter se separan también 0,1% de componentes grasos. De todo ello hablaremos en los apartados siguientes. En el Cuadro 6.2 se resumen algunos datos sobre la composición de zumos cítricos.

b) Flavedo, albedo y semillas. El flavedo contiene la mayor parte de los pigmentos y los aceites esenciales de la naranja. Los pigmentos son carotenoides, excepto en las sanguinas, que contienen también antocianos. La cantidad de carotenoides, en el flavedo de las naranjas, es muy grande (20-30 mg/100 g) y también la de aceites esenciales (de 0,5 a 1 ml por 100 centímetros cuadrados de superficie). Existe también una cutícula externa que está formada por ceras y otros lípidos. En el Cuadro 6.3 se da la composición de los principales productos industriales: piel para piensos, melazas concentradas del líquido exprimido de la piel, pulpa residual de los tamices y semillas.

CUADRO 6.3. Composición de subproductos de naranja.

Por 100	Piel*	Melazas	Pulpa*	Semillas
Azúcares	38-40	43-46	—	—
Cítrico	—	4-5	—	—
Proteínas	7-8	4-4,5	6-7	9-15
Grasas	—	—	3-4	20-26
Fibra bruta	9-10	—	12-15	7-15
Cenizas	3-4	—	4-5	2,5-3,5
E.L.N.	75-80	—	60-65	25-40
Pectinas	16-30	0,5-2	4-8	—

* Secas.

El albedo está constituido, principalmente, por celulosa, hemicelulosas y pectinas, y tam-

bién contiene otros hidratos de carbono solubles. Algo menos del 50% del peso seco del albedo está formado por sólidos solubles en alcohol y algo más del 50% es insoluble. El contenido en pectinas es del orden del 18-30%. También contiene cantidades importantes de vitamina C y de flavonoides. Se ha descrito la presencia de xilosa en la piel, que permitiría detectar la contaminación del zumo por el extracto de aquélla.

En las semillas, son destacables las grasas y las proteínas, que son muy poco abundantes en el resto del fruto. En estado húmedo, las semillas tienen alrededor del 10% de proteínas, pero la harina desengrasada y seca tiene del 30 al 40%. Las semillas secas contienen, normalmente, del 35 al 40% de aceite.

En las fábricas de zumo de naranja se recuperan subproductos que se utilizan como piensos. El pienso seco de los residuos de la expresión del zumo puede contener corteza, pulpa y semillas juntas, o recuperarse por separado. Cuando las cortezas se prensan antes de secarse, el líquido de prensado contiene alrededor del 15% de sólidos disueltos y es fuertemente contaminante si se vierte en los ríos. En muchas fábricas se concentra hasta el 70% de s.s., dando las llamadas melazas de cítricos, que también se usan en alimentación del ganado. En el Cuadro 6.3 vemos la composición general de las melazas.

6.2. Los sólidos solubles del zumo: azúcares y ácidos

Los sólidos solubles del zumo de los cítricos están formados, fundamentalmente, por los azúcares reductores y no reductores y por los ácidos.

6.2.1. Azúcares de los cítricos

Los principales azúcares, en los zumos de naranja, son: sacarosa, glucosa y fructosa, que suman alrededor del 75% de los sólidos solubles totales, estando frecuentemente equilibrados los reductores y la sacarosa. También existen pequeñas cantidades de galactosa.

Estos son también los azúcares de los zumos de pomelo y limón.

Durante el tratamiento y almacenamiento de los zumos se va hidrolizando la sacarosa en azucares reductores: glucosa y fructosa.

6.2.2. Ácidos de los cítricos

Los ácidos orgánicos son componentes importantes de los sólidos solubles de los zumos cítricos. En los limones y limas son los componentes más abundantes.

El ácido cítrico es el característico y predominante; en segundo lugar se encuentra el ácido málico y luego otros en pequeña proporción. El ácido galacturónico libre aparece, algunas veces, como producto de degradación de las pectinas.

La acidez de los zumos cambia, según la variedad y la maduración, entre límites muy amplios, como se observa en el Cuadro 6.4.

CUADRO 6.4. Ácidos de los cítricos.

	Naranja	Limón	Pomelo
Acidez[1]	0,5-3	5-8,5	1,5-5
Ácido cítrico[2]	65-70	90-95	85-90
Ácido málico[2]	15-20	4-6	2-3

[1] Expresada como ácido cítrico anhidro por 100 ml de zumo.
[2] Expresado en porcentaje de los ácidos totales.

Los ácidos están en forma libre o como sales inorgánicas. En el zumo de limón, el 97% del ácido cítrico está en forma libre. En las naranjas, está en forma ácida alrededor del 80%, y el resto, en su mayor parte, como citrato ácido de potasio, ya que éste es el principal de los cationes (Cuadro 6.5). Este equilibrio es causa del efecto tampón que regula el sabor agrio.

CUADRO 6.5. Ácidos libres y combinados en los cítricos.

	Naranjas	Pomelos	Limones
pH	2,9-3,8	2,8-3,1	2,1-2,3
Ácido cítrico y citratos (mg/ml.)	8,3-25,5	20,3-26,4	45,3-65,0
Ácido málico y malatos (mg/ml.)	1,0-1,8	1,6-4,1	1,5-4,3
Sales totales (expresadas en mg de cítrico/ml.)	2,5-3,4	1,7-5,0	1,8-2,2
Ácidos libres (porcentaje respecto a ácidos + sales)	70-90	80-91	96-97

6.2.3. Variaciones en la maduración

Durante el desarrollo de las naranjas y pomelos, la cantidad de ácidos libres aumenta en los frutos al comenzar el crecimiento y luego permanece casi constante, pero la concentración en el zumo disminuye por dilución, cuando el fruto aumenta de tamaño. Con la maduración, el contenido de ácido cítrico disminuye notablemente y las concentraciones de ácido málico y otros ácidos varían menos.

El pH del zumo aumenta a medida que el fruto madura; sin embargo, por efecto del tampón cítrico-citrato, las variaciones de los ácidos libres no dan lugar a cambios grandes de pH (de 2,5 a 3,8 ap.).

En los limones, aumenta la acidez durante el desarrollo y la maduración y el pH disminuye (de 5 a 2,5 ap.). Durante el período final de la maduración, aumenta la acidez libre valorable, pero el pH baja poco, por efecto tampón.

Los azúcares del zumo aumentan con la maduración.

6.2.4. Los grados Brix y el índice de madurez

La concentración en sólidos solubles del zumo de naranja se expresa en grados Brix. Originariamente, los grados Brix son una medida de densidad. Un grado Brix es la densidad que tiene, a 20 °C una solución de sacarosa al 1%, y a esta concentración corresponde también un determinado índice de refracción. Una escala refractométrica en grados Brix corresponde a los IR de soluciones de 1, 2, 3, etc., gramos de sacarosa por 100 ml de solución.

Así pues, se dice que un zumo de naranja tiene una concentración de sólidos disueltos de un grado Brix, cuando su índice de refracción es igual al de una solución de sacarosa al 1% (p/v). Los refractómetros comerciales, para este objeto, están graduados en una escala de Brix, aunque suelen también llevar otra escala en IR.

Como los sólidos disueltos no son sólo sacarosa, sino que hay otros azúcares, ácidos y sales, en el zumo de naranja un grado Brix no equivale a una concentración de sólidos disueltos de 1 g/100 ml. Los grados Brix son, por tanto, un índice comercial, aproximado, de esta concentración que se acepta convencionalmente, como si todos los sólidos disueltos fueran sacarosa.

Una mayor aproximación a la verdadera concentración se obtiene con los llamados grados Brix corregidos. Para ello, a la lectura refractométrica, se añade una corrección correspondiente a la menor aportación del ácido cítrico en el IR medido (Cuadro 6.6).

CUADRO 6.6. Cantidad a añadir a los grados Brix, medidos en refractómetro, en zumos de diferente contenido en ácidos, para obtener los grados Brix corregidos.

Ácido (%)	Corrección	Ácido (%)	Corrección
1	0,20	11	2,10
2	0,39	12	2,27
3	0,58	13	2,46
4	0,78	14	2,64
5	0,97	15	2,81
6	1,15	16	3
7	1,34	17	3,17
8	1,54	18	3,35
9	1,72	19	3,53
10	1,95	20	3,70

Además de los azúcares y de los ácidos orgánicos, existen, en el zumo, otros componentes solubles que suman alrededor del 15% del total de s.s.

Durante la maduración de las naranjas, pomelos y mandarinas, hay un aumento en la concentración de sólidos solubles, sobre todo de los azúcares, y un descenso importante de la acidez.

Por esto, la razón Brix/acidez aumenta cuando avanza la maduración, y se toma, universalmente, como índice de madurez (IM). El descenso de la acidez es continuo, pero el contenido en sólidos solubles aumenta al principio, hasta alcanzar un máximo, y después o se mantiene o disminuye cuando avanza la maduración.

Aunque la acidez valorable se debe a varios ácidos, para el cálculo de IM se expresa como ácido cítrico anhidro; así, pues:

$$IM = \frac{\text{Grados Brix}}{\text{Acidez valorable}}$$

La acidez se valora con NaOH y se expresa como gramos de ácido cítrico anhidro/100 ml.

En los limones, el contenido de sólidos solubles en el zumo es casi constante durante la maduración, pero la acidez aumenta mucho en cantidad y concentración y se corresponde con un descenso en azúcares y otros sólidos solubles. Es de destacar que estos cambios continúan durante el almacenamiento, después de la recolección.

En el zumo de naranja es deseable una proporción adecuada entre el contenido en azúcares (que está correlacionado con los grados Brix) y la acidez. El índice de madurez mínimo autorizado, para la exportación de la naranja española, es de IM = 5,5-6; sin embargo, para un sabor grato es deseable un valor de 10 o mayor que no se consigue hasta bien avanzada la temporada.

La madurez del limón se puede determinar de modo análogo a la de las naranjas; sin embargo, el color de la piel es más indicativo que en las naranjas y varía desde el verde oscuro hasta el amarillo intenso. El contenido de zumo es mayor en el punto de madurez óptimo. En Estados Unidos se ha establecido el punto de madurez legal de los limones cuando el contenido de zumo alcanza el 30%.

Sucede que las naranjas y mandarinas tienen alrededor del 10% de azúcares y 1% de ácidos y los limones 1% de azúcares y 7% de ácidos. Por tanto, el IM de los limones es próximo a que la unidad.

La calidad de la naranja para la fabricación de zumo se mide, sobre todo, por el tanto por ciento de zumo, los sólidos solubles y el IM. Se toma una muestra representativa del total de cada cargamento y se determinan, en ella, el rendimiento en zumo, los grados Brix y la acidez. El precio se calcula según la cantidad de sólidos solubles por tonelada de fruta. También se puede determinar el rendimiento en sólidos solubles según el peso específico de la fruta, ya que existe una relación directa y significativa entre dicho peso específico y la cantidad de sólidos solubles por tonelada, que se puede representar en una gráfica utilizable en las fábricas. Para determinar el rendimiento en zumo, deben utilizarse métodos normalizados.

El grado de acidez deseable es de 1%, pero puede oscilar desde el 0,7 al 1,6% según el contenido de azúcar. Un zumo con una acidez menor del 0,7% puede resultar insípido y poco agradable, a pesar de tener una relación alta azúcares/acidez.

Para la fabricación de zumos concentrados congelados es conveniente un IM de 14 a 16. Para poder utilizar la fruta de principio de temporada, con IM más bajos, es necesario hacer mezclas con zumos de naranjas muy maduras, conservados en congelación desde la temporada anterior. Sin embargo, los zumos con IM muy bajos aportan sabores extraños.

Los ácidos orgánicos del albedo están en proporción mucho menor que en el zumo y, además, en su mayor parte están en forma de sales y el pH es más elevado (5-5,5). La presión empleada para extraer el zumo de naranjas, en los exprimidores industriales, que aporta más o menos pulpa e incorpora más o menos líquido extraído del albedo, afecta a la composición de aquél. Los grados Brix son poco afectados, pero la acidez es un 10% más baja en los exprimidos fuertemente, y también aparecen sabores extraños.

Hay años en que la cosecha tiene más sólidos solubles y el zumo es más aromático que en otros. En todo caso, es ventajoso para la calidad dejar la fruta en el árbol el mayor tiempo posible, para permitir el desarrollo completo del aroma, de la proporción de sólidos disueltos y del IM, asegurando la desaparición de sabores amargos.

Debe tenerse en cuenta que, al pasar de 10° a 11° Brix, el rendimiento industrial, en concentrado, aumenta en un 10%.

El rendimiento en sólidos solubles de las naranjas puede aumentarse evitando excesos de potasio en el abonado.

Dentro de un mismo fruto, la composición del zumo puede variar mucho desde el pezón hasta el extremo floral. La concentración en sólidos solubles puede ser mayor en esta mitad y la acidez es menor. Asimismo, el zumo de las partes externas del endocarpio tiene más grados Brix y menos acidez. Así, el máximo contenido en azúcares y la menor acidez se encuentra en la zona externa del endocarpio más alejada del pezón. Es posible que estas diferencias se deban a la anatomía de los sistemas vasculares que distribuyen los nutrientes en forma favorable a las partes externas y terminales del endocarpio.

También en los pomelos, como en las naranjas, aumenta la acidez valorable y disminuyen los sólidos solubles desde la periferia de los gajos hacia el centro y desde el polo floral al pezón. La relación de sólidos solubles a acidez (IM) puede variar desde 9 a 20 en diferentes partes de una naranja y de 5 a 12 en las de un pomelo.

También existen variaciones de composición entre naranjas de un mismo árbol. El contenido más alto en sólidos solubles (y en ácido ascórbico) se encuentra en los frutos situados en la parte superior del árbol y en la parte externa, y el más bajo en los frutos interiores. En nuestras latitudes, los frutos de la parte norte del árbol, que reciben menos radiación solar, tienen menos grados Brix que los de la parte sur. Los grados Brix, medidos en diversas naranjas de un mismo árbol, pueden llegar a variar entre 6° y 13°.

6.3. Pectinas y sólidos en suspensión

La turbiedad de un zumo se mide por la inversa del porcentaje de transmisión de la luz y es un factor de calidad, ya que los zumos de naranja clarificados no tienen valor comercial. La turbiedad depende de los sólidos en suspensión.

En la fabricación del zumo, los exprimidores industriales incorporan una gran cantidad de pulpa. La pulpa en exceso se elimina de los zumos exprimidos, mediante tamices y por centrifugación suave, hasta dejarla reducida a la proporción que exige el mercado, y el contenido final de pulpa influye mucho sobre las propiedades del zumo. La pulpa en suspensión está formada, principalmente, por tejido desintegrado, que contiene fibra celulósica y pectinas, y por partículas lipoides, que contienen carotenoides y aceites esenciales. Otra porción de pectinas está disuelta en el zumo y contribuye a la viscosidad y al "cuerpo" del mismo. La turbiedad está estabilizada por la cantidad y estado de no degradación de las pectinas presentes. La viscosidad depende de la concentración y grado de polimerización de la pectina.

La proporción de pulpa se mide por centrifugación controlada, expresándose prácticamente como el porcentaje del volumen sedimentado respecto al volumen total. Con más exactitud puede determinarse por filtración, lavado y desecación del residuo hasta peso constante. Los valores de sólidos en suspensión varían mucho y son usuales los comprendidos entre 100 y 400 mg/100 ml.

Los exprimidores de mayor presión incorporan mayor cantidad de pulpa que puede reducirse, por tamizado, a los valores deseados.

6.3.1. Tipos de pectinas

La pectina total puede separarse en tres fracciones:

a) La pectina soluble en agua, que es la que tiene casi todos los grupos carboxílicos esterificados con metanol (metoxilados). Es la pectina de alto metoxilo (Figura 6.2).

b) La pectina que ha sufrido la hidrólisis de una gran proporción de los grupos de éster metílico (pectina de bajo metoxilo). En presencia de los iones de calcio del zumo es insoluble en agua pero se hace soluble en presencia de secuestradores del calcio. Cuando la proporción de grupos carboxilo esterificados es pequeña, se llaman ácidos pectínicos, y cuando es nula ácido péctico. (Ácido poligalacturónico.)

c) Una fracción de pectina está unida a la celulosa en forma insoluble (protopectina), pero puede extraerse con bases fuertes.

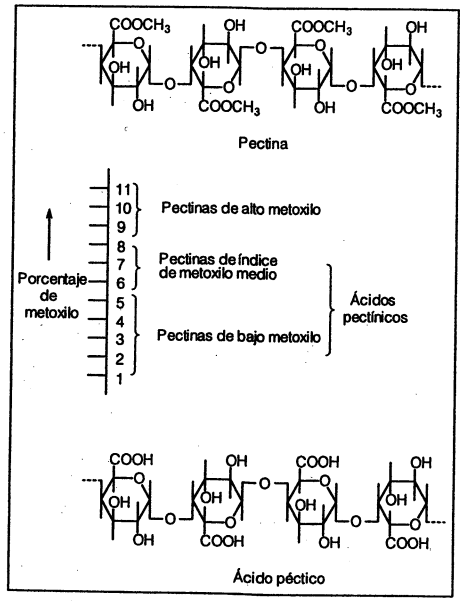


FIGURA 6.2. Tipos de pectinas.

En la pectina de cítricos se han detectado también galactosa, arabinosa, ramnosa, glucosa y xilosa. Estos azúcares están unidos a la cadena de ácido poligalacturónico (APG), en enlaces 1-2, formando cadenas laterales algo ramificadas y alcanzan hasta el 15% del total; el más abundante es la ramnosa. A lo largo de la cadena de APG hay zonas lineales y otras con cadenas laterales.

Para la determinación analítica de cada una de las fracciones, se extrae la pulpa sucesivamente con agua caliente, solución de hexametafosfato sódico y NaOH 0,05 N. Luego se hidrolizan las pectinas extraídas, y el ácido galacturónico que se obtiene en cada fracción se valora por el color desarrollado con carbazol, en presencia de ácido sulfúrico, midiendo a 525 nm.

La proporción de pectinas totales depende de la presión usada en la expresión y de la pulpa residual, después del tamizado. La mayor presión incorpora más pulpa y más pectinas del albedo. En el Cuadro 6.7 se dan los contenidos en pectinas de diversas fracciones de naranja.

CUADRO 6.7. Valores mínimos y máximos de los contenidos en pectina del suero, pulpa y zumo de naranja encontrados en muestras variadas[1].

	Valor mínimo (mg/100 ml)	Valor máximo (mg/100 ml)
Pectina en el suero	12,5	51,0
Pectina en la pulpa	156,0	426,0
Pectina en el zumo	44,5	103,0

[1] Determinado por el método colorimétrico.

Las pectinas totales de la pulpa también pueden determinarse extrayéndola varias veces con ClH, 0,05N, a 80 °C, durante 30 min. En los extractos reunidos se precipitan las pectinas con etanol, o bien con Cl_2Ca 1M en forma de pectato cálcico. Los precipitados se lavan, se secan y se pesan.

Los valores de pectina obtenidos por precipitación son mayores que los obtenidos por colorimetría con carbazol.

6.3.2. Enzimas pectolíticos

La acción de las enzimas pécticas puede transformar unos tipos de pectina en otros y ello influye decisivamente en las propiedades del zumo. Durante la maduración, la fracción de protopectina disminuye y aumenta la de bajo metoxilo, es decir, hay una paulatina degradación.

Existen dos tipos fundamentales de enzimas pécticas. Las que hidrolizan los grupos de éster metílico y las que rompen los enlaces glucosídicos entre dos galacturónicos (Figura 6.3 y 6.4).

Las pectinesterasas (pectinmetilesterasas) hidrolizan los grupos de éster metílico, formando metanol y, sucesivamente, pectinas de menor metoxilo, ácidos pectínicos y ácidos pécticos, que precipitan en presencia de calcio.

En el zumo de naranja, la PE está ligada a las partículas sólidas. El zumo filtrado tiene muy baja actividad. En las naranjas, la mayor proporción está en el flavedo, albedo y pulpa, por este orden.

Las enzimas que rompen los enlaces glucosídicos pueden ser poligalacturonasas y pectinliasas. Estas enzimas despolimerizantes pueden actuar, con preferencia específica, sobre un sustrato de pectina de alto metoxilo, o sobre ácidos pectínicos. También pueden actuar sobre enlaces glucosídicos situados en el extremo de

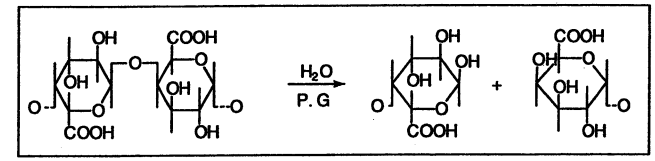


FIGURA 6.3. Acción de la poligalacturonasa.

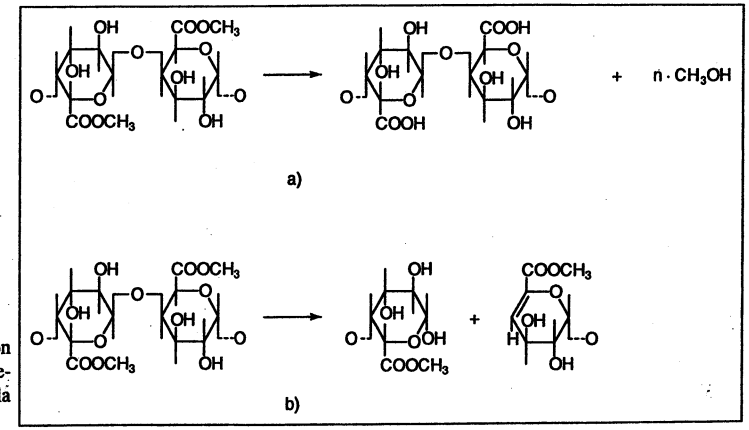


FIGURA 6.4. *a)* Acción de la pectinmetilesterasa. *b)* Acción de la pectinliasa.

la cadena (exogalacturonasas, exoliasas) o sobre enlaces interiores de la cadena (endo P.G., endo P.L.).

Las enzimas exo producen, en las soluciones de pectinas, un aumento rápido del poder reductor (moléculas libres de ácido galacturónico) y una disminución lenta de la viscosidad (longitud de la cadena). Las enzimas endo, por el contrario, producen una rápida disminución de la viscosidad.

En los cítricos, la enzima más importante es la pectinesterasa y, practicamente, la única considerable en el zumo de la naranja.

En el zumo de pomelo se ha encontrado poligalacturonasa. La protopectinasa está muy poco estudiada, pero su actividad ha sido demostrada en la pulpa. Da lugar a un aumento de la pectina soluble en agua y disminución de la soluble en NaOH, y es bastante resistente a la inactivación térmica. En suspensiones pasteurizadas a 91-92 °C, durante 50 segundos, aparece, en el almacenamiento, una notable disminución de la pectina insoluble, lo que supone la existencia de una protopectinasa que no se inactivó en estas condiciones. Esta actividad da lugar a un aumento de pectina soluble, sin que varíe la de bajo metoxilo, como consecuencia de la inactivación de la pectinesterasa. Una pasteurización intensa (120 °C durante 3 min.) da lugar a la inactivación de la protopectinasa, por lo que permanecen prácticamente constantes las fracciones de bajo metoxilo e insolubles, al cabo de un almacenamiento de catorce días.

6.3.3. Influencia de la pectinesterasa en la calidad del zumo

La acción de la pectinesterasa, en el zumo, influye decisivamente en sus propiedades. En el zumo natural produce la sedimentación de la pulpa en suspensión, desapareciendo la turbiedad o "nube" y dejando un líquido transparente, que hace perder al zumo todo su valor comercial. En el zumo concentrado 4:1 o 6:1, la hidrólisis de los grupos de éster metílico, producida por la pectinesterasa, da lugar a la gelificación de la masa, que pierde su fluidez y su aceptación comercial. Ambos fenómenos, tan distintos, obedecen a la misma causa: la formación de ácidos pectínicos; su mecanismo fue dilucidado en 1962 en el IATA.

La mayor proporción de pectina y pectinesterasa está en la pulpa. La pectinesterasa actúa sobre las pectinas disueltas y sobre las partículas de pulpa en suspensión, produciendo grupos –COOH libres, de ácidos pectínicos. Estos forman sales insolubles, con los iones Ca^{2+} existentes en el zumo, aglomerando las partículas en una red tridimensional. Esto se traduce, en el zumo natural, en la precipitación de la pulpa fina y clarificación. En el zumo concentrado, la red tridimensional es causa de la gelificación, al ser dicha red apretada y retener, entre sus mallas, a las moléculas de agua que pierde su mobilidad, formándose un gel sólido. En el concentrado de 42° Brix se dan las condiciones mejores para aunar la desmetoxilación y la formación de gel (Figura 6.5).

La reacción de las partículas sólidas con hidroxilamina y cloruro férrico, que da un color rojo con los grupos metoxilo de la pectina, confirma la alteración superficial de la pulpa cuando, en el almacenamiento, pierde la facultad de mantenerse en suspensión. La pulpa recién separada da un color rojo fuerte que, en las preparaciones microscópicas, aparece localizado en las partículas suspendidas. La pulpa alterada después del almacenamiento, da un color rosado poco pronunciado, por la pérdida de los grupos metoxilo.

Las pectinas de bajo metoxilo del suero y de la pulpa pueden ser causa suficiente y exclusiva para la gelificación, en presencia de las cantidades de cítrico, azúcar y calcio que son normales en los concentrados de 42° Brix.

Si se preparan zumos sintéticos, utilizando una pulpa a la cual se ha privado de la mayor parte de pectinas solubles y de bajo metoxilo, las muestras no gelifican después de un largo período de observación. En presencia de pulpa desmetoxilada, se produce la gelificación.

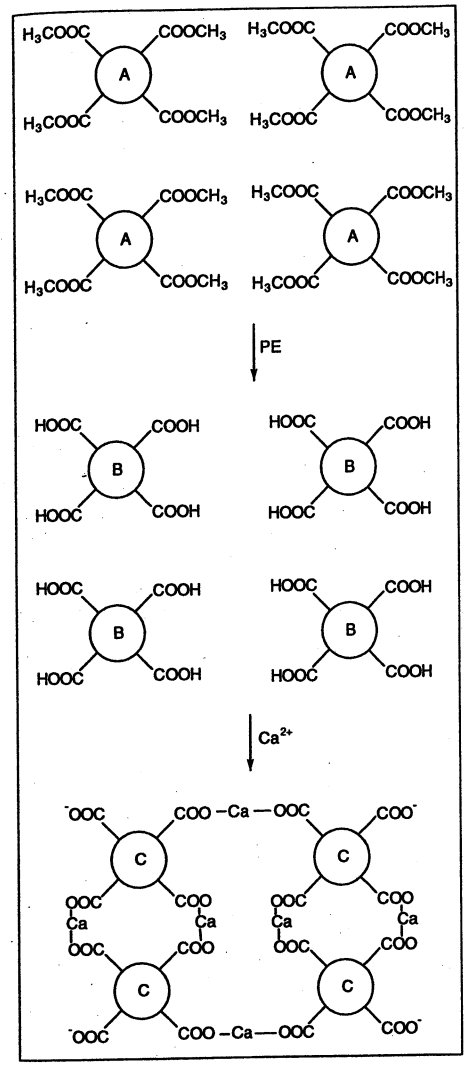


FIGURA 6.5. Mecanismo de la clarificación y gelificación de los zumos de naranja. A = Partículas de pulpa en suspensión con los grupos $-COO-CH_3$ en la superficie. B = Partículas desmetoxiladas por la acción de la pectinesterasa. C = Partículas aglomeradas por puentes de Ca^{++}.

La gelificación se produce cuando las pectinas de bajo metoxilo del suero y de la pulpa alcanzan un nivel determinado o umbral (Cuadro 6.8.).

Durante el almacenamiento del zumo concentrado, que conduce a la gelificación, la protopectina se convierte en pectina soluble y ambas en la de bajo metoxilo, produciéndose la gelificación al alcanzarse una proporción suficiente de la última, en presencia de Ca^{2+}. Los zumos concentrados, cuando han gelificado, acusan al rediluirse una falta de "nube".

La clarificación, o valor del porcentaje de transmisión de la fase líquida, después de centrifugar la suspensión a pocos "g", está relacionada con las transformaciones de las pectinas de la pulpa (Cuadro 6.9). Asimismo, la velocidad de sedimentación de suspensiones acuosas de esta pulpa, de un tamaño de partículas determinado, depende de las modificaciones de sus fracciones pectínicas a lo largo del período de almacenamiento. Las muestras que contienen mayor cantidad de pectinesterasa evolucionan más rápidamente hacia un mayor contenido de pectina de bajo metoxilo, el cual da lugar a la gelificación del concentrado y a la clarificación del rediluido, como dos manifestaciones del mismo proceso. En todos los casos, los tres valores marchan paralelamente, lo que demuestra el papel fundamental de la pulpa. El grado de desmetoxilación necesario, para que aparezca la clarificación, es menor que el necesario para la gelificación.

La clarificación puede evitarse impidiendo la acción de la pectineresterasa o la formación posterior de sales cálcicas.

La pectinesterasa se inactiva mediante la pasterización del zumo. En la fabricación industrial (Figura 6.1), la pasterización es una de las operaciones clave y debe realizarse, con la menor dilación, después de la expresión. En el Cuadro 6.10 pueden verse las condiciones adecuadas de pasterización.

Se recurre a un tratamiento térmico rápido, utilizando intercambiadores de calor tubulares o de placas, para asegurar la destrucción

CUADRO 6.8. Influencia de la pectinesterasa en la gelificación de concentrados de 42° Brix.

	Muestra A*			Muestra B		
	Inicial	8 horas	1 día	Inicial	8 horas	1 día
Pectina soluble[1]	75,8	49,5	42,6	112,0	102,0	92,5
Pectina b. metoxilo[1]	119,5	143,5	158,2	110,0	118,0	135,0
Pectina insoluble[1]	105,3	104,2	97,9	118,2	101,2	100,5
Pectina total[1]	300,6	307,2	298,7	340,3	321,2	328,0
Pectinesterasa[2]	17,1	15,1	13,9	4,1	3,2	1,5
Grado de gel	0	1-2	2-3	0	0	0-1

* Con mayor actividad de PE.
[1] Miligramos de Ácido Galacturónico, AG, en 100 g de concentrado de 42° Brix.
[2] Actividad de la pectinesterasa, expresada como miligramos de metoxilos desdoblados por la enzima, por grado Brix y % g de zumo rediluido a 10,5° Brix, en 20 minutos.

de la pectineresterasa. Este tratamiento térmico es crítico porque interesa inactivar las enzimas pero evitando, en lo posible, la aparición de sabores a cocido en el zumo. Esto ocurre si las condiciones tiempo-temperatura utilizadas son más enérgicas de lo estrictamente necesario para lograr la simple inactivación enzimática.

Es interesante señalar que, en zumos procedentes de naranjas dañadas por helada, es mayor la proporción de pectina total y de bajo metoxilo, por lo que exigen una pasterización más enérgica.

Las pectinas y la PE residen, principalmente, en la pulpa. Los zumos con más pulpa también necesitan una inactivación más cuidadosa.

Resulta pues evidente la necesidad de controlar rigurosamente la pasterización de los zumos, vigilando especialmente que la actividad pectinesterásica residual sea nula.

CUADRO 6.9. Relaciones entre la evolución de las fracciones pectínicas de la pulpa y la clarificación y velocidad de sedimentación.

	Inicial	Después de 10 días	Incremento entre 1 y 10 días	Después de 20 días	Incremento entre 10 y 20 días	Después de 30 días	Incremento entre 20 y 30 días	Incremento entre 1 y 30 días
Pectina soluble[1]	27,1	25,4	−1,7*	13,9	−11,5	10,6	−3,3	−16,5
Pectina b.metoxilo[1]	190,2	191,0	+0,8*	211,0	+20,0	346,0	+135,0	+155,8
Pectina insoluble[1]	299,0	232,0	−67,0	208,0	−24,0	74,3	−133,7	−224,7
Pectina total[1]	516,3	448,4	−67,9	432,9	−15,5*	430,0	−2,9*	−86,3
Pectinesterasa[2]	291,1	206,0	—	109,1	—	93,2	—	—
Clarificación[3]	61	66	—	73	—	81	—	—
Sedimentación[4]	130	108	—	92	—	72	—	—

* Variación dentro del error experimental.
[1] Miligramos de ácido anhidrogalacturónico (AGA) en 100 g de pulpa.
[2] Actividad de la pectinesterasa, expresada como miligramos de metoxilos desdoblados por la enzima, por 100 g de pulpa y por °Brix, en 20 minutos.
[3] Tanto por ciento de la transmisión en la suspensión de pulpa (H_2O destilada-100% de T).
[4] Expresada como altura de la suspensión (en milímetros) al cabo de cuatro horas.

CUADRO 6.10. Condiciones de pasterización para la inactivación de la PE en zumos de naranja.

Temperatura °C	pH = 3,5			pH = 4		
	Tiempo en segundos			Tiempo en segundos		
	3	6	12	3	6	12
	Inactivación (%)			Inactivación (%)		
85	93,5	95	98	90	92,5	96
90	98,5	100	100	94,5	96	98,5
95	100	100	100	98	99	99,5
99	100	100	100	100	100	100

Aparecen, frecuentemente, muestras de zumo de naranja que han clarificado durante su almacenamiento o durante su embarque. Estas muestras correspondían a partidas pasterizadas normalmente, pero contenían una actividad residual de pectinesterasa que era suficiente para producir los efectos citados. Esto puede ser debido a una reactivación de las enzimas pero, más probablemente, se debe a la falta de sensibilidad de los métodos analíticos.

La eliminación de las sales de Ca^{2+} en el zumo, al evitar la formación de aglomerados de pectatos, impide también la clarificación. Así, en presencia de oxalato amónico, no se produce la clarificación, pero esto no es aplicable a la fabricación de zumos. En cambio, puede ser posible evitar la precipitación mediante la degradación de los ácidos pectínicos formados. Tratando el zumo de naranja, durante unos minutos antes de la pasteurización, con algunas poligalacturonasas comerciales degradantes de las pectinas, se aumenta la turbiedad del zumo pasterizado y la estabilidad y proporción de sólidos en suspensión, aunque la viscosidad del suero disminuye. Las enzimas pécticas utilizadas producen una despolimerización de las pectinas, tanto del suero como de la pulpa en suspensión, que da lugar a pectatos cálcicos solubles de bajo peso molecular.

Diferentes pectinasas comerciales producen resultados distintos. Las ricas en poligalacturonasas con mayor afinidad para los ácidos pectínicos o pectinas de bajo metoxilo, tienen mayor efecto en la estabilización del zumo. Incluso pueden conseguirse zumos con turbiedad estable, sin tratamiento térmico.

Todas estas experiencias confirman el mecanismo de clarificación anteriormente expuesto.

6.3.4. Valoración de la pectinesterasa

La valoración de la PE residual, después de la pasterización, es de gran importancia para asegurar la permanencia de la calidad del zumo durante su transporte y almacenamiento. El método más utilizado es el de Kersetz que se basa en valorar, contra NaOH, la cantidad de grupos –COOH libres que se forman por la acción de una cantidad medida del zumo problema sobre un sustrato de pectina de alto metoxilo, durante un tiempo determinado.

Como actividad de pectinesterasa, se considera el número de miligramos de metoxilo desdoblados por la enzima, por gramo de sólidos solubles y por minuto.

$$\text{Actividad PE} = \frac{\text{miligramos de metoxilo}}{\text{gramos de muestra por °Brix y por minuto}} \times 100$$

Estos métodos tienen poca sensibilidad para las condiciones umbrales y, en algunos casos, no detectan actividades residuales que producen, a la larga, gelificación o clarificación.

Un método útil para actividades umbrales se basa en centrifugar la pulpa y extraer la PE con ClNa 0,25 M, a pH 8. El extracto se concentra por adición de Lyphogel. El método permite detectar 0,0008 u. de PE/ml (200 veces más sensible de lo usual).

6.3.5. Obtención y aplicaciones de las pectinas

Las cortezas de naranja y el bagazo residual de la extracción del zumo de manzana o de la

remolacha azucarera, son las materias primas más utilizadas para obtener pectinas industrialmente. En general, la materia prima de la naranja se prepara en las fábricas de zumo, para ser enviada a las de pectina una vez estabilizada y desecada.

Para preparar la corteza de naranja seca, apta para la fabricación de pectina, se trata con agua caliente a 95-98 °C (escaldado) para inactivar las enzimas y evitar la degradación, se lava varias veces para extraer azúcares, ácidos, etc., se prensa y se deseca. Es mejor eliminar previamente el flavedo, obteniendo también aceites esenciales. El contenido en pectina de la corteza seca de naranja así obtenida, es del 25 al 40%.

Para la obtención industrial de la pectina, se extrae con ácidos diluidos en caliente, para disociar la protopectina y los pectatos; se concentra el extracto y se precipita con alcohol etílico o con isopropanol. El precipitado se filtra, se lava y se deseca y, del líquido filtrado, se recupera el alcohol.

En otros sistemas, la precipitación se realiza con sulfato de aluminio y el precipitado, separado por filtración, se trata con alcohol acidificado con ácido clorhídrico, con lo que se extrae el ion aluminio, permaneciendo insoluble la pectina que se filtra, se lava y se seca.

Durante el almacenamiento de las cortezas y durante el proceso, las pectinas se degradan. Las enzimas pécticas las desmetoxilan y despolimerizan, antes del escaldado –que debe hacerse lo antes posible–, y los tratamientos ácidos también contribuyen a la degradación. Por ello, las pectinas comerciales tienen muy distintos grados de polimerización e índices de metoxilo, siendo más cotizadas las que están menos degradadas.

Su propiedad más interesante es la de formar geles consistentes, cuando se mezclan sus soluciones con sacarosa y ácidos. Por esta propiedad se utilizan, en gran escala, para la fabricación de mermeladas y jaleas.

Los geles se forman cuando varias cadenas de pectinas de alto metoxilo se entrecruzan uniéndose por puentes de hidrógeno, formándose una estructura reticular que retiene agua entre sus mallas. La sacarosa es necesaria (50-60° Brix) porque fija, también por puentes de hidrógeno, gran parte del agua, y el ácido retrograda la disociación de los –COOH libres, evitando cargas negativas en las cadenas; además, los COOH deben estar esterificados en su mayor parte (> 60%) (pectinas de alto metoxilo).

El grado o poder de gelificación de una pectina depende de su grado de metoxilación y de la longitud de su cadena.

Una solución que contiene sacarosa, pectina y ácido cítrico, en proporciones adecuadas, se calienta a ebullición y se deja gelificar. La consistencia del gel se mide según la curvatura producida por la presión de un vástago graduado, en un aparato convencional llamado "ridgelímetro". El grado de gelificación de la pectina se da en unidades empíricas.

Las pectinas de bajo metoxilo no gelifican con azúcar y cítrico pero lo hacen con iones de calcio. Su poder de gelificación puede medirse con una solución de azúcar y Ca^{2+} a pH 3.

En algunos casos, se valoran pectinas según su índice de metoxilo o porcentaje de $-OCH_3$. Para ello, se neutraliza exactamente una solución de pectina, se añade una cantidad de NaOH N/10 y se deja el matraz tapado, durante 30 minutos, a la temperatura ambiente. A continuación, se valora el exceso de álcali con ClH 0,1 N. Se efectúa, a la vez, esta neutralización en una solución en blanco. La diferencia entre estas dos valoraciones nos indica la cantidad de NaOH consumida en la saponificación. Cada mililitro de NaOH 0,5 N equivale a 15,52 mg de metoxilo.

Las pectinas de bajo índice de metoxilo se obtienen por hidrólisis ácida o enzimática de los grupos éster, hasta el grado deseado. Gelifican con las sales de Ca^{2+} y se utilizan para obtener mermeladas y jaleas dietéticas, con bajo contenido en azúcar.

Las jaleas con calcio, sin azúcar, son frágiles y poco elásticas y mejoran con un 10% de sacarosa.

6.4. Las vitaminas de los cítricos

El aporte vitamínico de las naranjas es importante y bien conocido, por su riqueza en ácido ascórbico. Sin embargo, las naranjas aportan a la dieta, en cantidades importantes, otros factores menos divulgados: vitamina A (en forma de carotenoides provitamínicos, flavonoides que corrigen la fragilidad de los capilares sanguíneos y el ácido fólico).

6.4.1. Vitamina C

En cuanto a su valor nutritivo, el componente más importante de los cítricos es la vitamina C. Se calcula que, en la población de Estados Unidos, el 60% de la dieta recomendada de esta vitamina, está cubierta por el consumo de zumo de naranja.

La mayor parte del ácido ascórbico del fruto está en la corteza y sólo alrededor de una cuarta parte aparece en el zumo (Cuadro 6.11).

CUADRO 6.11. Contenido de vitamina C en distintas partes de los frutos cítricos (mg/100 g).

	Zumo	Pulpa	Albedo	Flavedo
Naranjas	40-80	50-70	100-200	150-300
Limones	30-40	40-50	80-150	100-200
Pomelos	40-60	50-80	100-150	100-250

La dosis diaria recomendada (RDA) por el Food and Nutrition Board del National Research Council de Estados Unidos es de 45 mg. Un vaso de zumo suministra unos 80 mg. En una naranja entera pelada de tamaño medio, puede haber 200-250 mg de ácido ascórbico.

Dentro de un mismo árbol, los frutos situados al Sur son más ricos que los orientados al Norte; los de la cúspide más ricos que los de las faldas, y los exteriores más ricos que los interiores. Las cantidades pueden variar, por ejemplo, entre 45 y 55 mg/100 ml de zumo.

Aunque se citan muchas excepciones, en general, las proporciones más elevadas se encuentran en los frutos antes de su maduración completa; luego disminuyen, muy lentamente, en la sobremaduración.

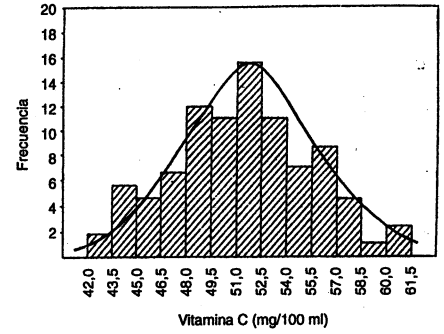


FIGURA 6.6. Histograma y curva de distribución de los contenidos de vitamina C de una muestra de 100 naranjas.

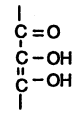
La variación dentro de la muestra es muy grande (Figura 6.6) por lo que las muestras a tomar deben ser de tamaño suficiente (Cuadro 6.12).

CUADRO 6.12. Número de naranjas que debe contener la muestra para obtener los resultados con un determinado error (vitamina C).

Probabilidad	Número de frutas para un error de				
	±1 mg	±2 mg	±3 mg	± 4 mg	±5 mg
99%	326	82	37	21	14
95%	189	48	21	12	8

La vitamina C, en el zumo de naranja, aparece con una notable estabilidad. Valorado el zumo, según los métodos oficiales, varias horas después de exprimido, se encuentran valores constantes. A pesar de esto, en la fabricación industrial se adoptan precauciones cuidadosas para evitar la degradación del ácido ascórbico: desaireación del zumo a vacío, pasteurización rápida, concentración a temperaturas poco superiores a la ambiental, conservación a bajas temperaturas, etc. Los compuestos resultantes de la degradación del ácido ascórbico pueden verse en la Figura 6.7.

La vitamina C se valora, usualmente, por su poder reductor frente al 2-6-diclorofenolindofenol. Para valorar simultáneamente el ácido dehidroascórbico, que también tiene actividad de vitamina C, se reduce éste previamente con SH_2. En la valoración del ácido ascórbico por su poder reductor pueden interferir las reductonas, sustancias que contienen el grupo



y que se forman, por la degradación del propio ácido ascórbico o de los azúcares, en presencia de aminoácidos o a pH altos o bajos.

Para evitar estas interferencias, se ha desarrollado un método en el que, previamente, se separa el ácido ascórbico de las reductonas por cromatografía en capa fina de celulosa, extrayendo el ácido separado y valorándolo aparte.

6.4.2. Otras vitaminas

Aparte del beta-caroteno (apartado 6.5.1, página 248) que es provitamina A, y de los flavonoides (apartado 6.6.1, página 256) que son factores de antipermeabilidad capilar, las demás vitaminas están en cantidades mucho menos importantes que la vitamina C. En el Cuadro 6.13, vemos las concentraciones más normales, en la parte comestible.

CUADRO 6.13. Vitaminas en zumo de naranja.

Tiamina	50-100 µg/100 ml
Riboflavina	20-40 µg/100 ml
Piridoxina	25-50 µg/100 ml
Nicotinamida	150-300 µg/100 ml
Ácido pantoténico	150-250 µg/100 ml
Ácido fólico	40-200 µg/100 ml
Inositol	100-150 mg/100 ml
Tocoferoles	100-150 mg/ml

La proporción de ácido fólico, aunque pequeña, es importante porque un vaso de zumo puede suministrar el 25% de la dieta diaria recomendada (RDA = 400 µg). El ácido fólico escasea en muchas dietas y se destruye en la cocción de los alimentos. Su presencia en las naranjas, por su consumo en fresco, es interesante.

El inositol y los tocoferoles están en proporciones importantes pero, en general, no constituyen problemas en las dietas normales.

Es interesante señalar que la proporción de vitaminas a calorías, en las naranjas, es muy alta, lo que permite un suministro mayor en dietas de baja energía.

6.5. Los colorantes de los cítricos

El color típico de las naranjas, pomelos y limones, se debe a una mezcla compleja de carotenoides que están en el flavedo, en la pulpa y en el zumo, unas veces en inclusiones lipoides celulares, y otras en suspensión.

Sólo las variedades llamadas "sanguinas" tienen, además, antocianos que dan manchas rojizas en la piel y colorean de rojo el zumo.

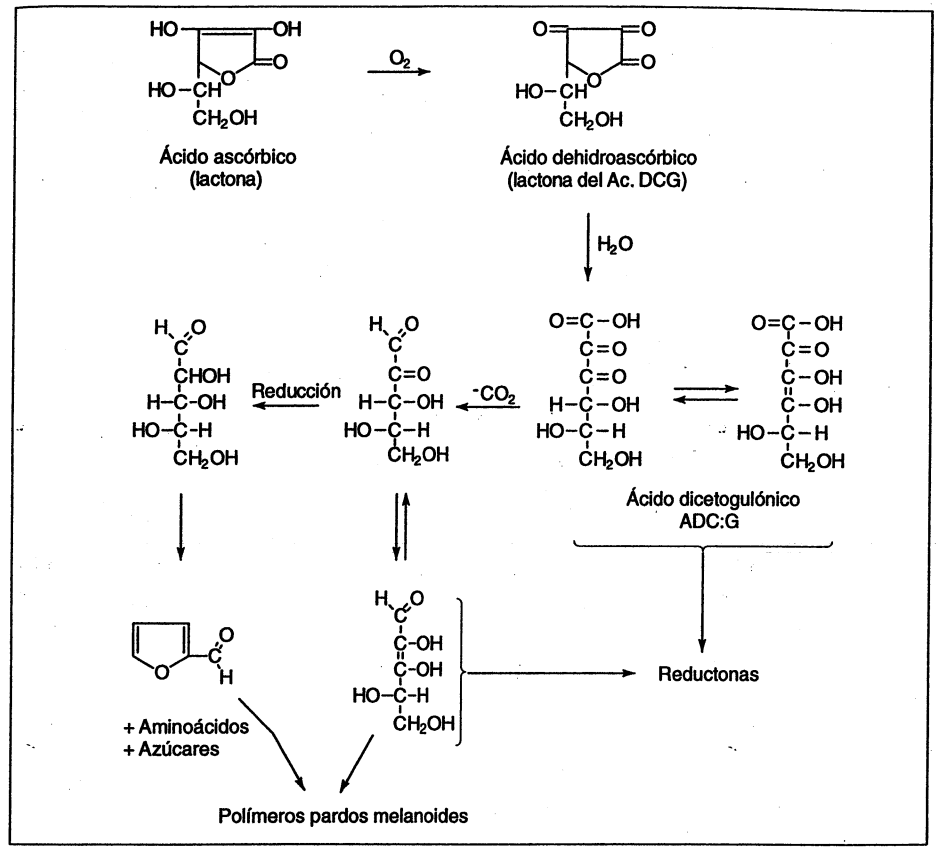


FIGURA 6.7. Degradación del ácido ascórbico.

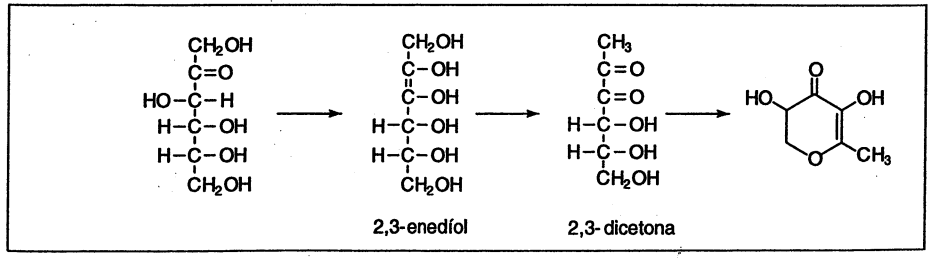


FIGURA 6.8. Degradación de la fructosa, en medio ácido del zumo de naranja.

6.5.1. Carotenoides

La mayor cantidad de carotenoides está en el flavedo y aumenta con la maduración, al mismo tiempo que se degrada la clorofila. En las naranjas de la variedad Valencia late, cuando se mantienen en el árbol después de la maduración, se produce una nueva síntesis de clorofila con reverdecimiento de la corteza.

El tratamiento con etileno, en cámaras, de los frutos verdes produce la degradación metabólica de la clorofila y la formación de carotenoides en la corteza, pero no altera el grado de maduración interna del fruto.

El color interno del fruto y del zumo obtenido, y su contenido en carotenoides, es primordial para la industria cítrica.

En el flavedo de los cítricos está alrededor del 70% del total de los carotenoides del fruto, y en el zumo de naranja hay entre 1 y 2 mg/100 ml (Cuadro 6.14).

La variedad Valencia es muy coloreada. Contiene más cantidad de carotenoides y mayor proporción de los que absorben a 445 mm (pigmentos naranja). En el endocarpo, aumenta la cantidad de carotenoides durante la maduración de las naranjas lo que mejora el color del zumo.

CUADRO 6.14. Contenido en carotenoides de distintos cítricos (mg/100 g).

	Flavedo	Zumo
Naranjas	20-30	0,8-2,5
Mandarinas	10-25	0,9-2
Pomelos	1-2	0,5-1
Limones	1-2	0,05-0,15

Para la determinación cuantitativa de los carotenoides totales del zumo de naranja, se han propuesto diversos métodos. En general, se basan en su extracción con isopropanol y hexano y en la medida de la absorbancia a 450 mm, máximo de absorción del beta-caroteno. El contenido en carotenoides se determina mediante una curva patrón obtenida con beta-caroteno puro, o utilizando la ecuación de la recta de regresión que relaciona las variables.

La composición de la fracción de carotenoides de los cítricos es muy compleja. En principio pueden dividirse en tres grupos: *a)* hidrocarburos (carotenos, principalmente beta-caroteno); *b)* alcoholes y epóxidos, y *c)* ésteres. En el Cuadro 6.15 están los componentes más importantes; se han identificado alrededor de 40 compuestos.

La separación de carotenoides se realiza por cromatografía en columna de alúmina, eluyendo con disolventes de polaridad creciente, desde hexano a metanol. Las primeras fracciones contienen los carotenos y los ésteres de los alcoholes. Luego aparecen los carotenoides oxigenados más polares. Para una mejor separación, se saponifican los ésteres, aislándose los carotenos solos en las primeras fracciones. Actualmente, el perfeccionamiento de la cromatografía líquida ofrece las mejores posibilidades.

CUADRO 6.15. Carotenoides en cítricos.

Beta-caroteno	Fitoeno	Luteoxantina
Citraurina	Fitoflueno	Anteraxantina
Beta-apo-8-carotenal	Epsilon-caroteno	Zeaxantina
Violaxantina	Licopeno	
Criptoxantina	Auroxantina	

En la Figura 6.9 se observan las estructuras de varios carotenoides. Algunos son específicos y la pauta de distribución, en cada especie, tiene valor taxonómico y filogenético.

En el almacenamiento de los zumos y por la acción del calor, del aire y de la luz, los carotenoides sufren oxidaciones, cambios cis-trans y en los anillos epóxido, con alteración del color.

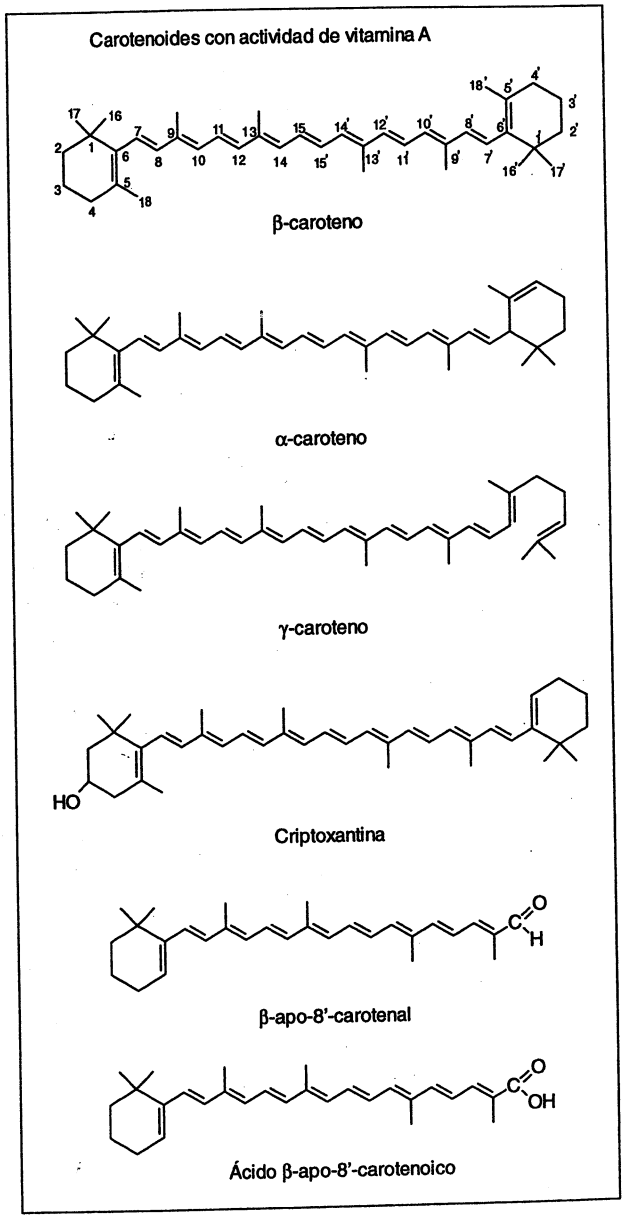
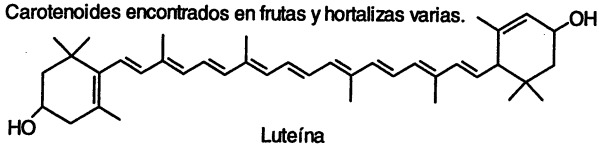
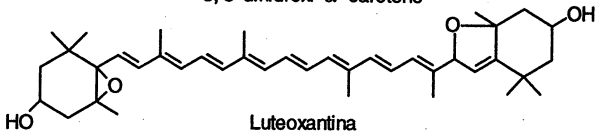


FIGURA 6.9. Estructuras de carotenoides de diversos alimentos.

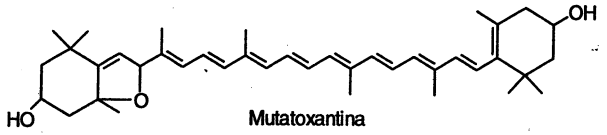
Carotenoides encontrados en frutas y hortalizas varias.



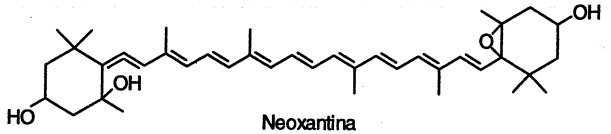
Luteína
3, 3' dihidroxi- α- caroteno



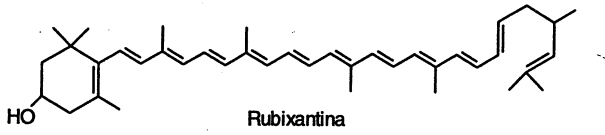
Luteoxantina
3, 3' dihidroxi- 5, 6- epoxi-5', 8'- epoxi- β- caroteno



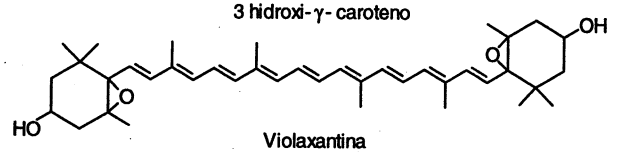
Mutatoxantina
3, 3' dihidroxi- 5, 8- epoxi- β- caroteno



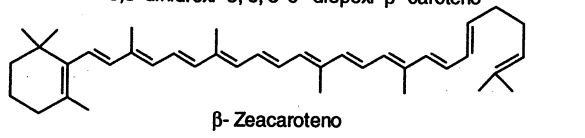
Neoxantina



Rubixantina
3 hidroxi- γ- caroteno

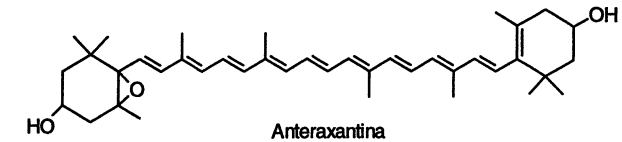


Violaxantina
3,3' dihidroxi- 5, 6, 5' 6'- diepoxi- β- caroteno

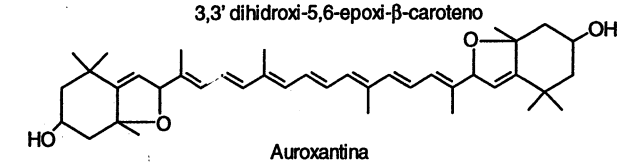


β- Zeacaroteno
7', 8' dihidro-ψ- caroteno

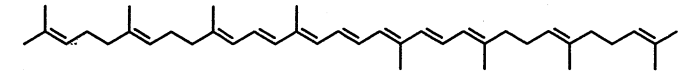
FIGURA 6.9. (Continuación).



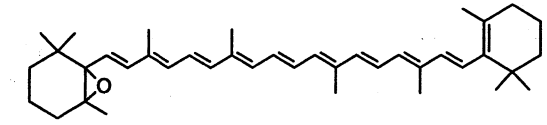
Anteraxantina
3,3' dihidroxi-5,6-epoxi-β-caroteno



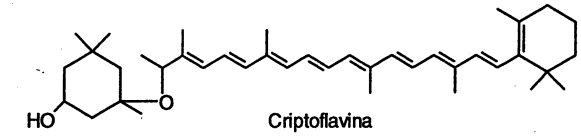
Auroxantina
3,3' dihidroxi-5,8,5',8'-diepoxi-β-caroteno



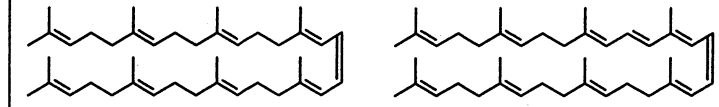
ε-caroteno



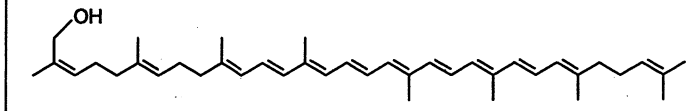
β-caroteno-5,6-epoxido



Criptoflavina
3- hidroxi-5,8-epoxi-β-caroteno



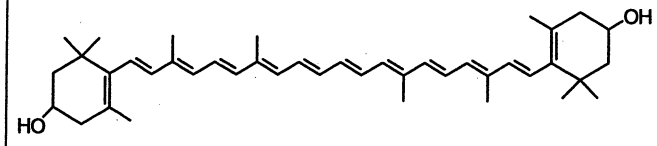
Fitoeno Fitoflueno



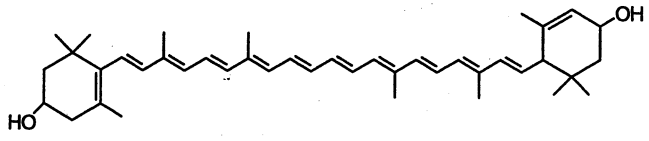
Licoxantina
16 hidroxilicopeno

FIGURA 6.9. (Continuación).

c) Carotenoides típicos del maíz.

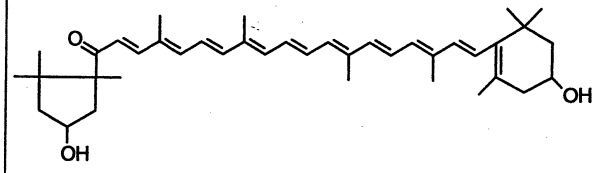


Zeaxantina

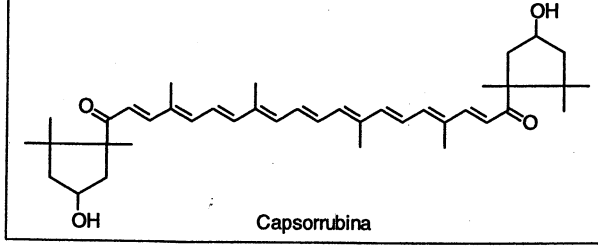


Luteína

d) Carotenoides típicos del pimiento.



Capsantina



Capsorrubina

FIGURA 6.9. (Continuación).

6.5.2. Actividad de la vitamina A

Como es sabido, el beta-caroteno y los demás carotenoides que tengan la estructura de beta-ionona, tienen actividad de vitamina A. En la mucosa intestinal, el beta-caroteno puede ser oxidado y dividido, enzimáticamente, dando dos moléculas de retinal. Sin embargo, no está claro que exista esta equivalencia en la actividad vitamínica y algunos resultados indican que para tener una UI de actividad = 0,3 μg de vitamina A, hacen falta 0,6 μg de beta-caroteno, y aún se citan rendimientos inferiores.

Las demás provitaminas sólo pueden dar, como máximo, una molécula de vitamina por molécula de carotenoide. Las más importantes provitaminas A, en el zumo de naranja, son: beta-caroteno, criptoxantina, beta-apo-8'-carotenal, y sus análogos 2' y 10'. La más abundante es la criptoxantina (hasta el 10% del total de carotenoides). En total puede considerarse normal una cifra total de provitaminas A de 0,1 a 0,25 mg/100 ml de zumo, equivalentes a 250-750 UI de vitamina A, aproximadamente. Considerando la parte comestible completa, la cantidad por 100 g es mucho mayor.

Esto nos indica que la aportación de las naranjas al suministro de vitamina A, en la dieta, es muy importante.

6.5.3. El color del zumo. Carotenoides para mejorar el color

El color intenso es una característica de valor comercial en el zumo de naranja. El instrumento más ampliamente utilizado para medirlo es el colorímetro Hunter ("Hunter Colour Difference Meter"), que da coordenadas empíricas de color.

El zumo de Valencia Late tiene el color más intenso. Para suministrar zumos con una intensidad constante, las fábricas deben almacenar, al final de temporada, zumo congelado de esta variedad, para poder hacer mezclas con los zumos pálidos de las variedades tempranas; esto supone un coste importante. La adición de carotenoides sintéticos permite mejorar el color.

La adición, al zumo natural, de carotenoides sintéticos o extraídos de fuentes naturales, está prohibida, en diversos países, por razones comerciales de competencias internacionales, aunque no existen razones de índole sanitaria. En cambio, para las bebidas refrescantes no hay restricción legal.

Los productos actualmente utilizados son beta-caroteno, cantaxantina, beta-apo-8'-carotenal y éster etílico del ácido correspondiente a éste último (Figura 6.9).

Existen preparaciones comerciales de estos compuestos, en forma emulsionable, que pueden incorporarse fácilmente a zumos y bebidas, en los que los carotenoides son insolubles.

La adición de beta-caroteno es la más general. Esta adición trae consigo un incremento de la relación carotenos/carotenoides totales, en el zumo adulterado, que sobrepasa así el valor máximo establecido para los zumos naturales en numerosas investigaciones (16%). Cuando el análisis de un zumo indique una proporción superior es indicio seguro, de la adición de beta-caroteno. En esto se basan los métodos de E. Benk y H. Rother para la detección de estos fraudes. Para ello se hace un extracto de los carotenoides, que se cromatografía en columna de alúmina; se eluye, con hexano, una fracción no polar y luego, con etanol, otra polar, que se determinan fotométricamente.

La adición simultánea y en proporciones adecuadas de una mezcla de beta-caroteno y de los otros carotenoides indicados, permite mantener la relación beta-caroteno/carotenoides totales, del zumo adulterado, dentro de los límites correspondientes a los naturales.

Para detectar esta adición, se utiliza la cromatografía en lámina delgada con gel de sílice. El beta-apo-8'-carotenal y la cantaxantina se ponen de manifiesto, a la luz natural, como manchas rojizas características, que no aparecen en los cromatogramas de los zumos naturales. A la luz ultravioleta, la fluorescencia pro-

pia del beta-caroteno natural queda amortiguada por la presencia del sintético, y el éster metílico del ácido beta-apo-8'-carotenoico aparece como una mancha oscura. Con la cromatografía bidimensional se logra una separación bien definida (Figura 6.10).

Un concentrado purificado de pigmentos del flavedo, también es útil para colorear zumos.

6.5.4. Antocianos

En las naranjas sanguinas, además de los carotenoides, que dan el color anaranjado, existen manchas rojas en la piel y pigmentación roja en la pulpa y el zumo, que son debidas a antocianos. El más abundante es el cianidín-3-glucósido y también se ha aislado el delfinidin-3-glucósido y otros (Figura 6.11).

Estos colorantes son menos estables que los carotenoides y, en los zumos almacenados, van degradándose con el tiempo, perdiéndose la coloración debida a ellos. Así, aunque los zumos de sanguina, en mezcla con variedades pálidas, aumentan el color, esta ventaja desaparece durante el almacenamiento.

6.6. Flavonoides y limonoides

Los flavonoides son componentes importantes en los cítricos, por la gran diversidad que en ellos se encuentra, por las propiedades que comunican a los frutos y por su valor para la salud; son derivados de la flavanona y de la flavona. En las naranjas, mandarinas y limones, el más abundante es la hesperidina, mientras que en el pomelo y en la naranja amarga es la naringina.

Algunos flavonoides son amargos pero además existen, en algunas variedades de cítricos y en algunos períodos de su maduración, compuestos terpénicos que dan sabor amargo a los frutos; el más abundante es la limonina.

Los flavonoides están como glucósidos, unidos a diferentes azúcares o libres (aglucones) (Figura 6.12).

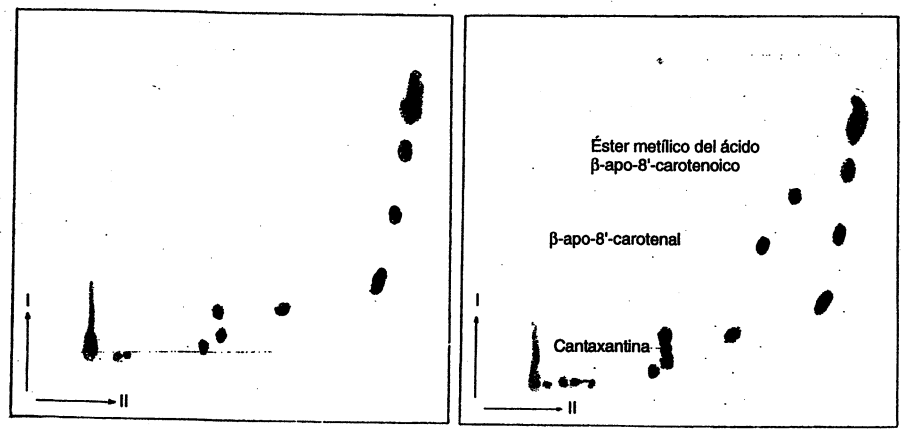


FIGURA 6.10. Cromatografía LD, bidimensional, del extracto de carotenoides totales de zumo natural (A) y zumo adulterado (B). Observación a la luz natural. Disolventes: I. Benceno-éter de petróleo (p. ej., 50°-70 °C)-acetato de etilo (80:40:5). II. Eter de petróleo (p. ej., 50°-70 °C)-alcohol isopropílico-acetona (95:5:10).

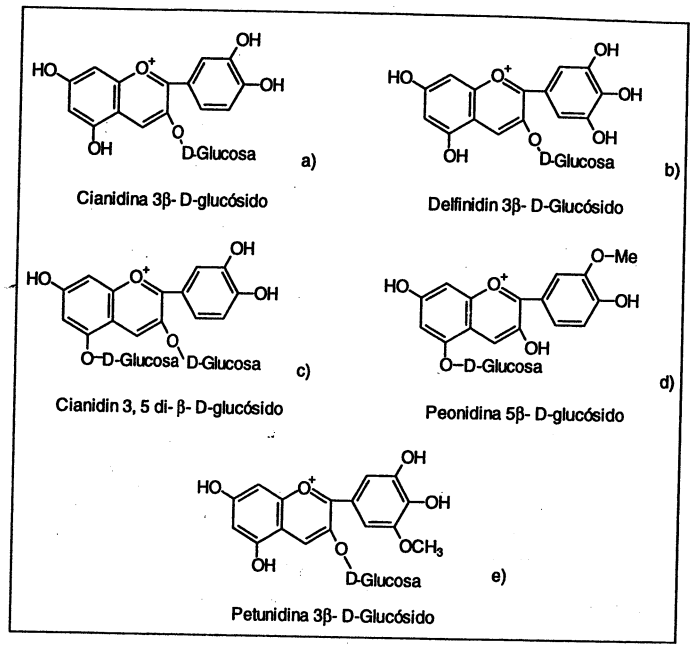


FIGURA 6.11. Antocianos en naranjas sanguinas.

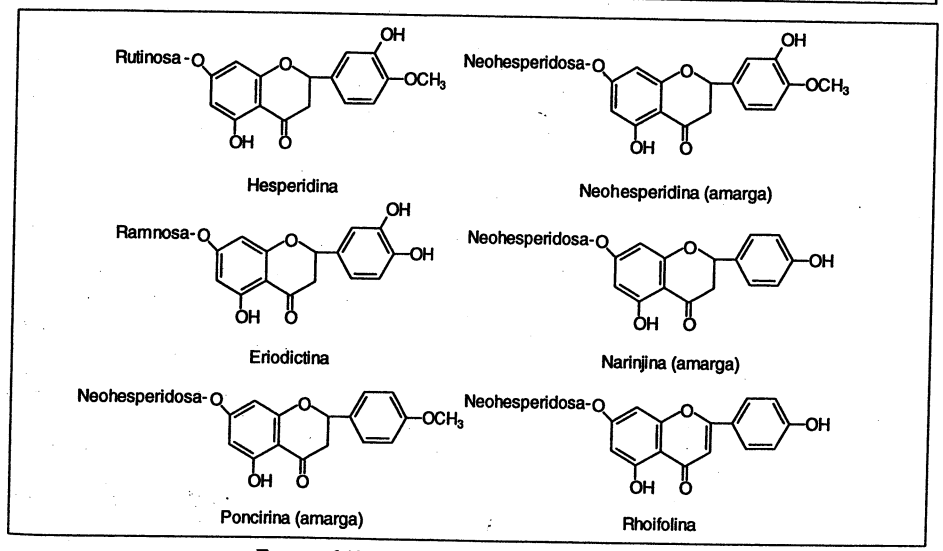


FIGURA 6.12. Flavonas y flavanonas de los cítricos.

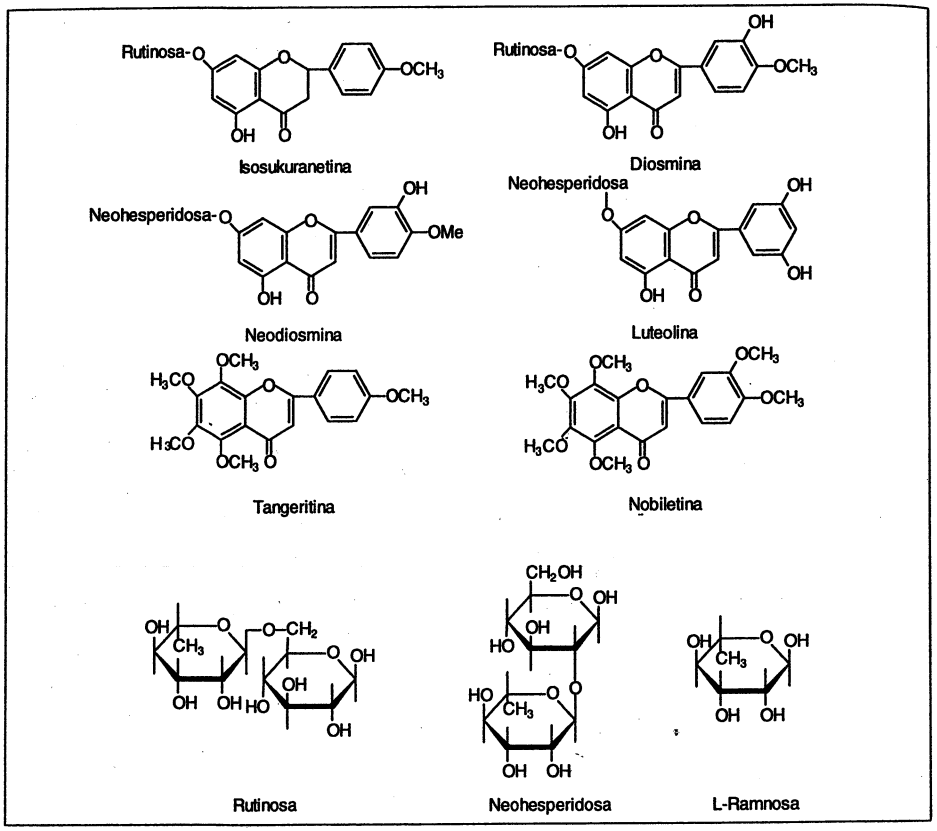


FIGURA 6.12. (Continuación).

6.6.1. Flavonoides

En los frutos, la concentración de flavonoides es mayor en el albedo y corazón, y luego en el flavedo, membranas y pulpa, siendo menor en el zumo. En éste sólo se encuentra del 10 al 20% del total de flavonoides del fruto y su concentración es del orden de 0,05% pero, si se incorpora mucho extracto del albedo por exprimir con mucha fuerza, puede ser mayor. Cuando los frutos son muy pequeños, el contenido en flavonoides es muy grande y puede llegar a ser del orden del 40-70% del peso seco. En la corteza seca de frutos maduros, puede haber del 2% al 3%.

Los flavonoides libres son poco solubles en agua; la hesperidina es casi insoluble y la naringina es algo soluble (0,05% a temperatura ambiente). Los glicósidos son más solubles que los aglucones. En naranjas y pomelos helados pueden verse cristales de hesperidina o de naringina, depositados en las membranas; en las fábricas de zumo concentrado se deposita en los tubos de los concentradores, que deben limpiarse periódicamente.

Los flavonoides, como fenoles, son solubles en medio alcalino y pueden extraerse de las cortezas con soluciones de NaOH, y precipitarse con ácidos. Del mismo modo pueden disolverse las incrustaciones de los concentradores.

Con el Cl_3Fe dan color rojo oscuro. En las naranjas heladas, se pueden destacar así los puntos oscuros de los cristales de hesperidina. Con el dietilenglicol, en medio alcalino, dan color amarillo, y esta reacción es la base del método Davis para su determinación.

Algunos flavonoides tienen fuertes sabores amargos. El más significativo es la naringina del pomelo y de la naranja amarga. El aglucón (naringenina) es insípido. Una enzima, la naringinasa, hidroliza enlaces glucosídicos de la naringina y se utiliza para disminuir el sabor amargo de los zumos de pomelo que lo tienen en exceso (Figura 6.13). El umbral de la detección organoléptica de la naringina es de 20 mg/litro, aproximadamente.

Otros flavonoides amargos son la neohesperidina y la poncirina. En general, los 7-beta-neohesperidósidos de las flavanonas son amargos y los 7-beta-rutinósidos son insípidos.

Curiosamente, las chalconas y las dihidrochalconas de la naringina y de la neohesperidina son dulces (Figura 6.13). También lo es el 4'-beta-D-glucósido de la dihidrochalcona de la hesperetina. Los tres se han propuesto como edulcorantes comerciales potentes que pueden obtenerse a partir de la naringina de los pomelos, de la neohesperidina de las naranjas amargas o de la hesperidina de las naranjas dulces.

6.6.2. Los flavonoides en la nutrición

Los flavonoides de los cítricos y de otros frutos, como los del pimentón, se denominan bioflavonoides y se consideran como factores

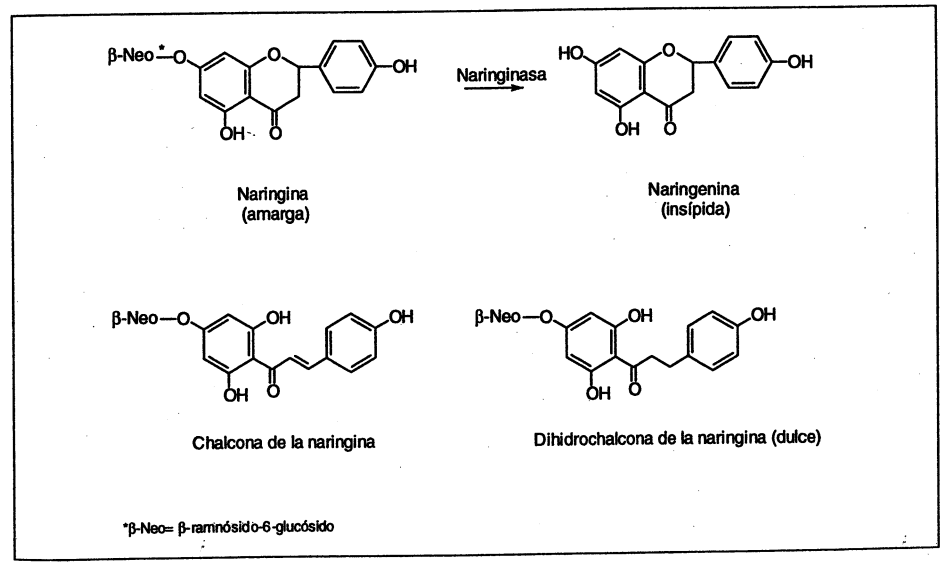


FIGURA 6.13. Flavonoides amargos de los cítricos y derivados dulces.

vitamínicos que corrigen la permeabilidad capilar (factor CP) y se les atribuye una acción sinérgica con la vitamina C.

El complejo bioflavonoide, extraído de la corteza de naranja o de limón, se recomienda para este fin y como protector contra el resfriado común, para mejorar las defensas contra las infecciones víricas y como antiinflamatorio. Su acción antagonista de la hialurodinasa puede estar relacionada con estas acciones farmacológicas, descritas por algunos investigadores. La hialuronidasa degrada el ácido hialurónico, constituyente del tejido conjuntivo y del cemento intercelular en los capilares sanguíneos.

Datos experimentales, obtenidos con ratas alimentadas con dietas ricas en colesterol, indican que los flavonoides bajan la colesterolemia.

6.6.3. La limonina

El zumo recién exprimido de las naranjas navel tiene un agradable sabor pero, a los pocos minutos, comienza a adquirir un sabor amargo que es debido a una sustancia llamada limonina y es distinto al de los flavonoides amargos, como la neohesperidina de la naranja amarga, cuyo amargor no es diferido. La presencia de limonina impide el uso extenso de estas variedades, en la industria del zumo. El umbral de detección de la limonina está entre 0,5 y 30 mg/litro, según los individuos.

La razón del sabor amargo diferido es la presencia, en la parte comestible de la naranja, de un precursor no amargo que se transforma en limonina amarga, en las condiciones de pH del zumo. El precursor está en las membranas intercapelares y en los tejidos de las celdillas y pasa al zumo al desintegrarlos, por la extracción y el tamizado, y tanto menos cuanto más suaves son estas operaciones.

El precursor es la monolactona A del ácido limonoico que, en el zumo, se lactoniza de nuevo dando la limonina (Figura 6.14). La enzima D-lactona-hidrolasa, presente en los tejidos de la naranja, cataliza la lactonización del anillo D, en las condiciones que existen en el zumo exprimido, y también la acidez.

El ácido limonoico y su monolactona existen en casi todas las variedades de naranja, pero desaparecen, metabólicamente, cuando el fruto madura. En las de tipo Navel y en la Shamouti está presente hasta fines de temporada y a altos índices de madurez, pero en la naranja Navel-Late desaparece, prácticamente, a mediados de temporada. En la naranja Valencia-Late desaparece cuando viene a alcanzar la madurez comercial.

El patrón o pie en que se injertan las variedades Navel, influye en la desaparición del precursor. Los pies de pomelo, trifoliata, mandarino Cleopatra y tangelo son más precoces, y los de naranjo amargo y limonero borde son más tardíos. El pie de naranjo dulce y el de citrange Troyer son intermedios. Con el pie de mandarino común, la desaparición sucede cuando el fruto alcanza un índice de madurez de 8.

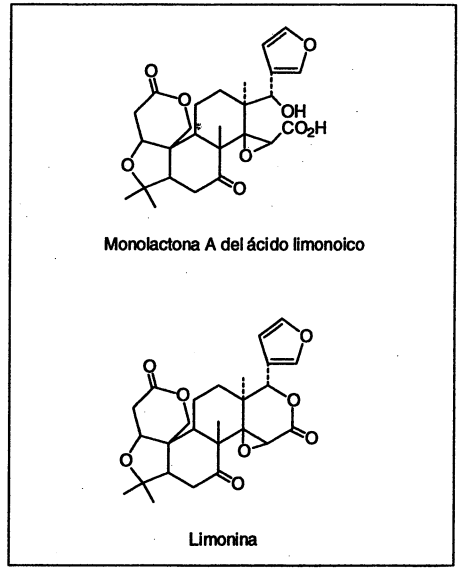


FIGURA 6.14.

También está en el pomelo, donde se suma al sabor amargo de la naringina y otros flavonoides. En el zumo de Navel se encuentran usualmente de 10 a 30 mg/litro de limonina y en la piel de 0,5 a 1 mg/g. En mayor cantidad se encuentra en las semillas de limón y naranja amarga.

Del albedo de las naranjas Navel se ha aislado una limonoato-deshidrogenasa, que transforma la monolactona A del ácido limonoico en su 17-dehidroderivado, que no es amargo (Figura 6.15). También se han aislado enzimas análogas de algunas bacterias.

Para evitar el sabor amargo se ha propuesto la fijación de la monolactona ácida en resinas de intercambio aniónico.

Para ello se propone la centrifugación del zumo, separando los sólidos en suspensión, tratamiento con la resina fijadora, separación de ésta por centrifugación y reincorporación de la pulpa y de la nube.

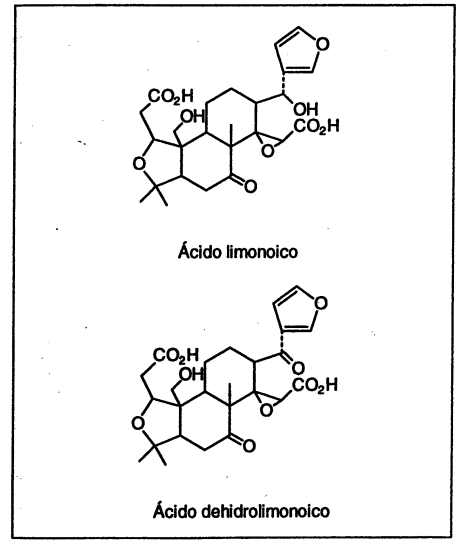


FIGURA 6.15. Deshidrogenación del ácido limonoico.

En el zumo de naranja, el único limonoide a considerar es, prácticamente, la limonina. En las semillas y, en menor concentración, en la corteza, se han encontrado varios más, de los que son importantes la nomilina, la obacunona y la desacetilnomilina (Figura 6.16).

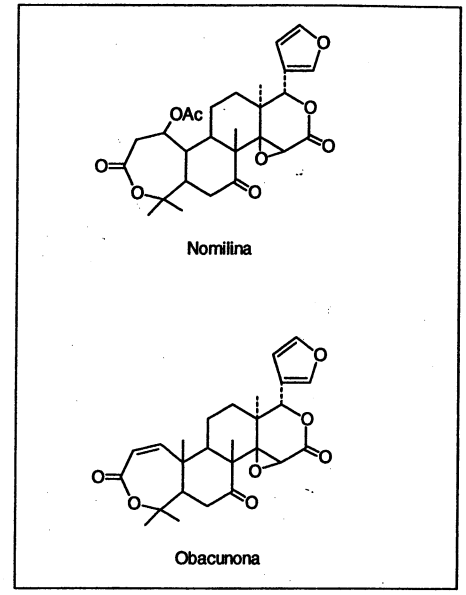


FIGURA 6.16. Otros limonoides.

Algunos limonoides son disuasorios de alimentación para especies de insectos.

6.7. Componentes aromáticos

En los frutos cítricos la mayor parte de los componentes volátiles aromáticos están en el flavedo, situados en vesículas oleosas. Otros están en la pulpa y en el zumo, en parte disueltos y en parte en suspensión coloidal.

En los procesos industriales, una parte de los componentes aromáticos del flavedo pasan al zumo al exprimir los frutos, y contribuyen a su aroma. En la concentración se pierden gran parte de los volátiles, que hay que reponer para obtener zumos de calidad.

Subproductos valiosos de la industria de zumos son las esencias de naranja que se venden para aromatizar bebidas refrescantes.

En las glándulas del flavedo de las naranjas y otros frutos cítricos, se acumula un aceite esencial que se obtiene, en las fábricas de zumo de naranja, como producto secundario. La cantidad existente es del orden de 0,5 a 1 ml por 100 cm^2 de superficie de piel.

El proceso de obtención (línea LAE de la Figura 6.1) consiste en el raspado de la piel, para conseguir un serrín amarillo que se prensa. El líquido de prensado se centrifuga para separar el aceite esencial, de color rojizo por la presencia de carotenoides, y de fuerte olor a naranja. El líquido acuoso residual se desecha generalmente.

En los saquitos de zumo hay también una pequeña cantidad de aceite esencial, de composición semejante, que aparece, en el zumo exprimido, junto con otra cantidad mayor que se incorpora de la piel. El zumo exprimido de naranjas cuidadosamente peladas y tratadas con permanganato en su superficie, para evitar contaminación de aceites de corteza, contiene de 0,0005 a 0,004% de aceite esencial, mientras que los zumos corrientemente obtenidos contienen de 0,01 a 0,1%.

Además del aceite esencial de corteza, existen en el mercado otros productos aromáticos. Son importantes la esencia oleosa volátil y la esencia soluble volátil, o esencia de naranja. Estas esencias volátiles se obtienen, al concentrar el zumo, cuando se recuperan los componentes volátiles evaporados, mediante una columna de concentración de aromas. En las primeras fracciones condensadas de los evaporadores, se pierden los aromas volátiles que se pueden recuperar por rectificación, recogiendo las fracciones de cabeza. En ellas se concentran los compuestos aromáticos, separándose los más insolubles en agua en una capa oleosa y quedando el resto disueltos en la capa acuosa.

Una solución más concentrada de aromas acuosolubles puede prepararse por una segunda rectificación, y conserva sus cualidades aromáticas cuando se almacena congelada. Estos productos tienen gran importancia en la industria de zumos.

La composición del aceite esencial de piel y la de las esencias acuosolubles difieren notablemente y la esencia volátil oleosa es intermedia entre las dos.

El aceite esencial de corteza se usa, principalmente, para preparar bebidas con sabor a naranja, y los concentrados de esencias volátiles para reforzar el aroma del zumo concentrado congelado y de bebidas refrescantes de calidad.

6.7.1. Composición de las fracciones aromáticas de naranja

El aislamiento y la identificación de los componentes de los aceites esenciales y de los aromas solubles se ha facilitado mucho con las técnicas instrumentales aparecidas en los últimos años.

Anteriormente, se separaban grupos de compuestos mediante la obtención de derivados (feniluretanos, semicarbazonas, benzoatos sustituidos, fenilhidrazonas, etc.). Actualmente, los métodos se basan en una separación previa de fracciones, según su punto de ebullición, en columnas de destilación fraccionada a vacío, de gran precisión. En las fracciones obtenidas, se identifican los componentes por cromatografía gas-líquido analítica y, sobre todo, por los sistemas acoplados de CGL y espectrógrafos de masas y, en algunos casos, también se utiliza la obtención de derivados.

a) En el aceite esencial de corteza (obtenido por presión, en frío) se han identificado más de cien componentes. Los más interesantes se relacionan en el Cuadro 6.16. En la Figura 6.17, se observan las estructuras más típicas.

CUADRO 6.16. Componentes más importantes del aceite esencial de corteza de naranja.

HIDROCARBUROS:			
Limoneno	p-Cimeno	Sabineno	
Beta-elemeno	Terpinoleno	Canfeno	
Farneseno	Alfa-Copaeno	Mirceno	
Cariofileno	Beta-Copaeno	Alfa-Felandreno	
Valenceno	Alfa-Tuyeno	Alfa-Pineno	
ALCOHOLES:			
Linalool	Farnesol	Geraniol	n-Nonanol
Nerol	Elemol	n-Hexanol	n-Decanol
Alfa-Terpineol	Citronelol	n-Octanol	
ALDEHÍDOS:			
Citral (neral + geranial)	Octanal	2-Dodecenal	
Citronelal	Nonanal	2-Decenal	
Decanal	Decanal	Hexil-nonil-acroleína	
Alfa-Sinensal	Undecanal	Perillaldehído	
Beta-Sinensal	Dodecanal		
Etanal	2-Hexenal		
CETONAS:			
Carvona	Piperitenona	2-Decanona	
Metilheptenona	Nootkatona	Acetona	
ÁCIDOS:			
Octanoico	Acético		
ÉSTERES:			
Acetato de octilo	Acetato de linalilo		
Acetato de citronelilo	Butirato de geranilo		
Acetato de geranilo	Butirato de etilo		

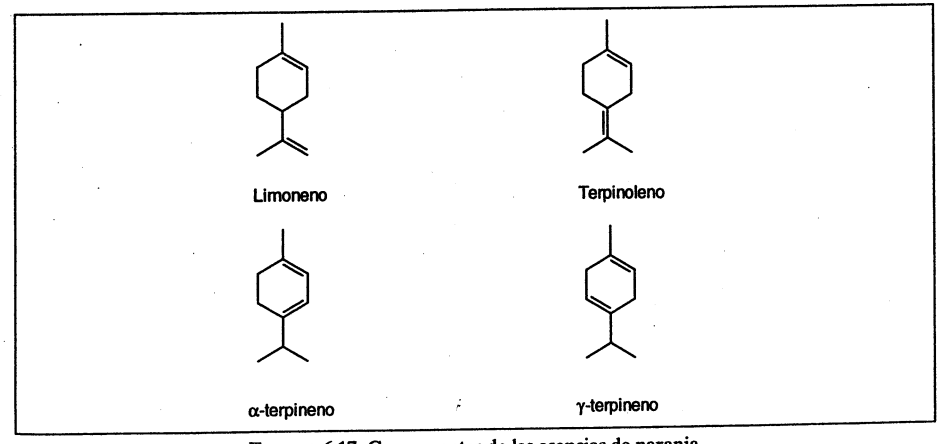


FIGURA 6.17. Componentes de las esencias de naranja.

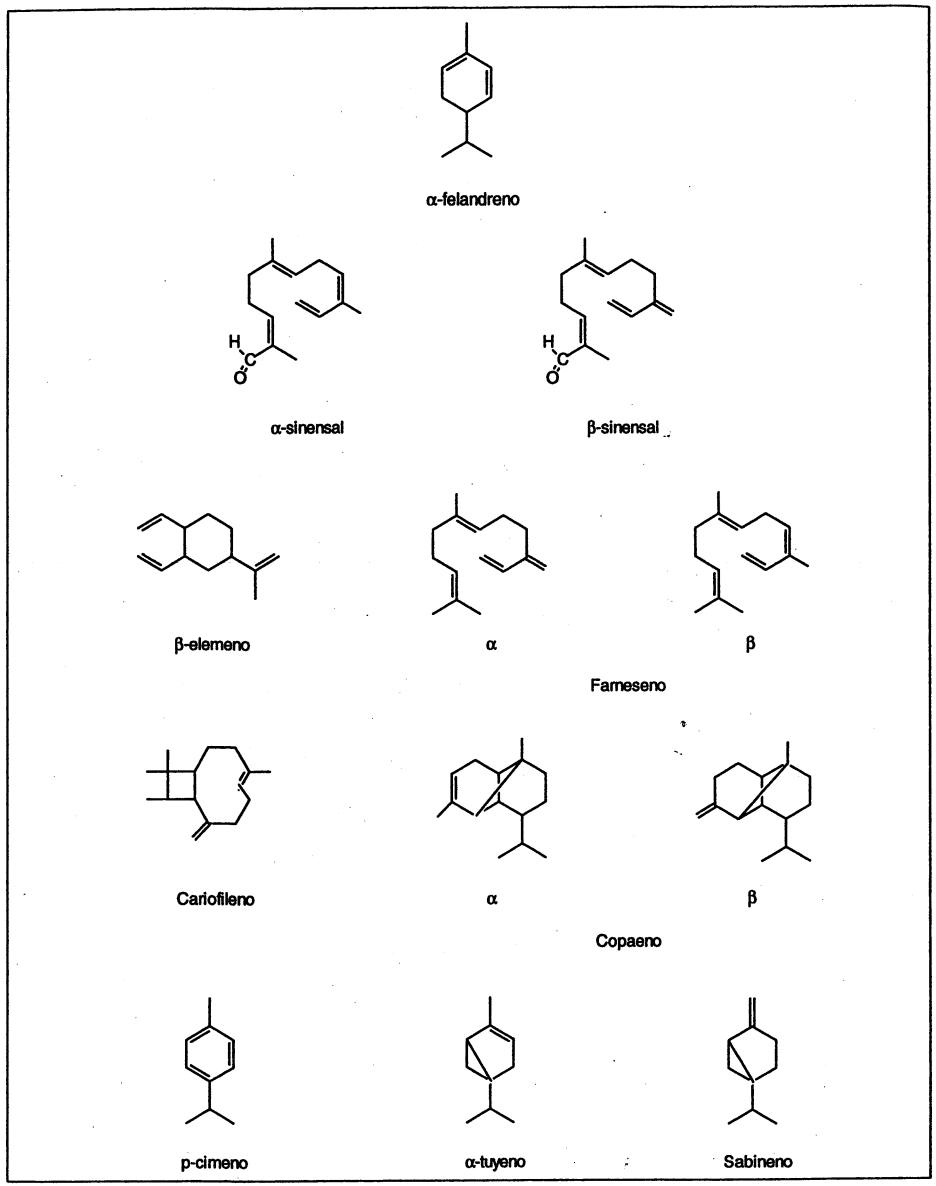


FIGURA 6.17. (Continuación).

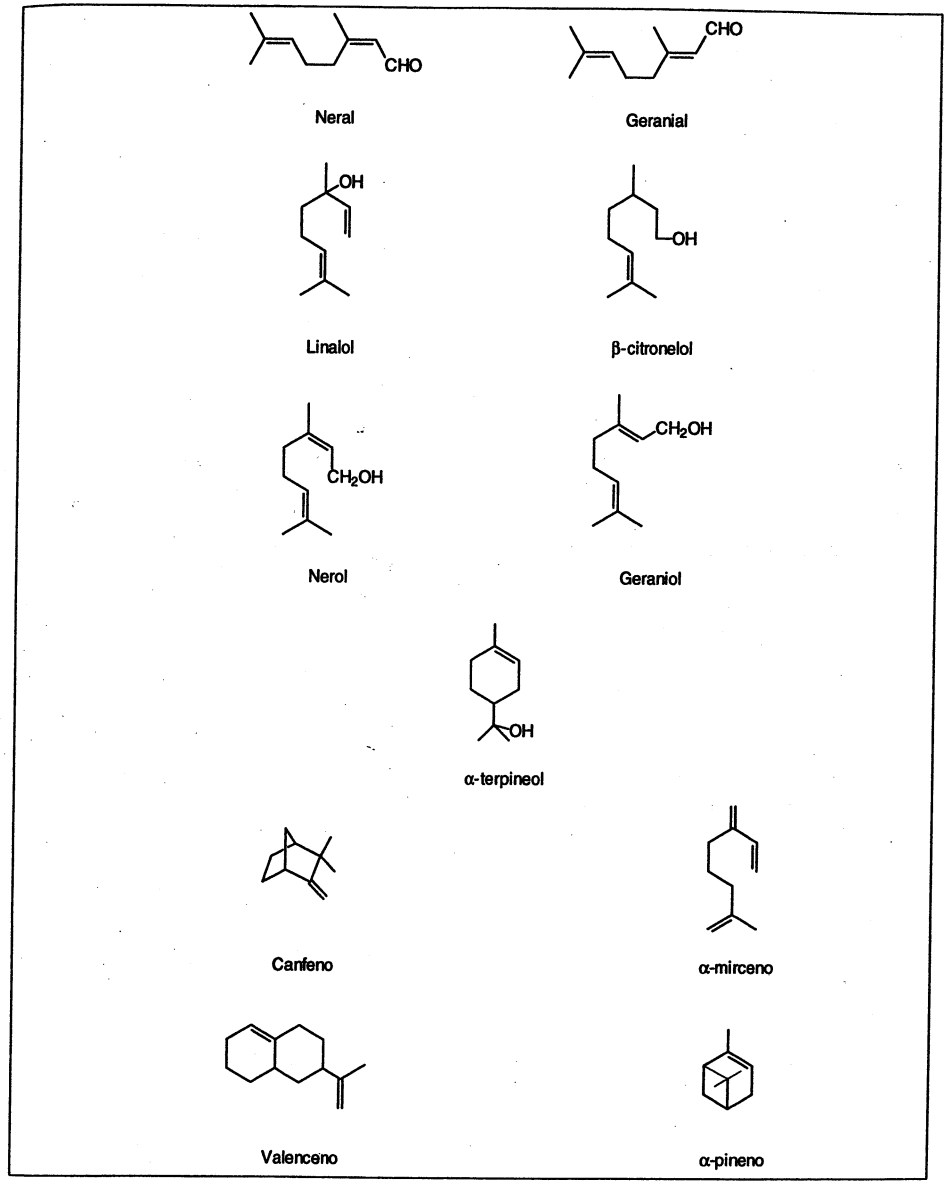


Figura 6.17. (Continuación).

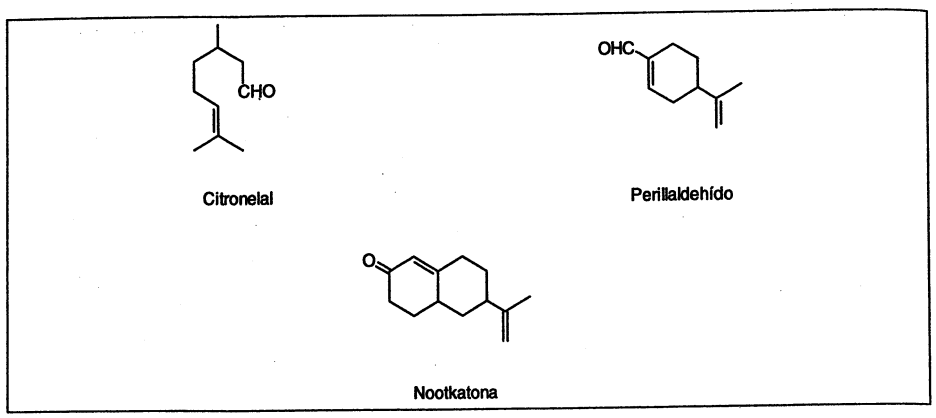


FIGURA 6.17. (Continuación).

La mayor parte son terpenoides; otros, más importantes para el aroma, son aldehídos, cetonas y ésteres alifáticos.

El componente más abundante del aceite esencial de corteza de naranja es el limoneno (aprox. 95%), hidrocarburo terpénico monocíclico. Existen alrededor de otros 30 hidrocarburos, pero en muy pequeña cantidad, y algunos sólo en trazas. Entre ellos destaca el mirceno.

Sin embargo, los componentes que dan la calidad y el aroma son oxigenados, principalmente aldehídos y cetonas, alcoholes y ésteres. Realmente, el aceite esencial de corteza de naranja puede considerarse como una disolución de un 5% de compuestos oxigenados aromáticos en limoneno y otros hidrocarburos. Estos son, casi todos, mono- y sesquiterpenos.

Los aldehídos contribuyen, de modo principal, al aroma típico del aceite esencial. Son importantes el neral y el geranial, cuya mezcla se designaba como citral; el etanal y los lineales saturados octanal y nonanal, así como el 2-hexenal, 2-decenal y 2-dodecenal.

Entre las cetonas son interesantes la carvona, la piperitenona, la 2-decanona y la nootkatona. También se ha encontrado la acetona. La nootkatona, que es muy importante en el pomelo, se encuentra en muy pequeña cantidad en la naranja y puede obtenerse por oxidación del valenceno, sesquiterpeno también existente en la naranja.

Se han encontrado muchos alcoholes alifáticos, saturados e insaturados, como el metanol, n-hexanol, 3-hexen-1-ol, heptanol, 3-hepten-1-ol, octanol, etc., hasta dodecanol. Otros son terpénicos, acíclicos o monocíclicos, como el geraniol, citronelol, nerol y linalol, o sesquiterpénicos como el farnesol o el elemol. Muchos de ellos se corresponden con los aldehídos.

Algunos de estos alcoholes se encuentran también en forma de ésteres fórmicos, acéticos y butíricos. El butirato de etilo parece contribuir mucho el aroma típico de la naranja.

Algunos de los compuestos citados son muy reactivos y se alteran durante el almacenamiento del aceite esencial, dando lugar a derivados oxidados o polimerizados. Algunas de estas alteraciones son responsables de la aparición de aromas "envejecidos", en el aceite esencial y en los zumos. En éstos, cuenta mucho la hidratación del limoneno en medio ácido, que produce alfa-terpineol. También se han citado el furfural y el diacetilo, como causantes de aromas extraños.

Cuando se destila el aceite esencial de naranja al vacío, pasa, en primer lugar, el limoneno (p. ej., 175°-176°) y otros hidrocarburos. Con ello se obtiene un aceite más concentrado en componentes oxigenados, mal llamada "esencia desterpenada". Si se continúa la destilación, pasan los demás componentes volátiles y queda un residuo no volátil que representa el 1-1,5% del total. Está constituido por hidrocarburos de cadena larga, ácidos grasos saturados e insaturados, ceras, esteroles, carotenoides, flavonoides, cumarinas y tocoferoles (Figura 6.18).

En algunas fábricas, el aceite esencial se somete a un proceso de hibernación, manteniéndolo a baja temperatura durante varias semanas, con lo que precipitan ceras y otros componentes no volátiles poco solubles en frío.

La presencia de tocoferoles contribuye, con su poder antioxidante, a la estabilidad del aceite esencial. El contenido en carotenoides es también apreciado, porque contribuye al buen color de las bebidas que se preparan.

El limoneno puede obtenerse, en grandes cantidades, de los residuos de corteza (se calcula un potencial de más de 40.000 ton. en Florida) y, por ello, en muchos centros de investigación, se buscan aplicaciones para el mismo.

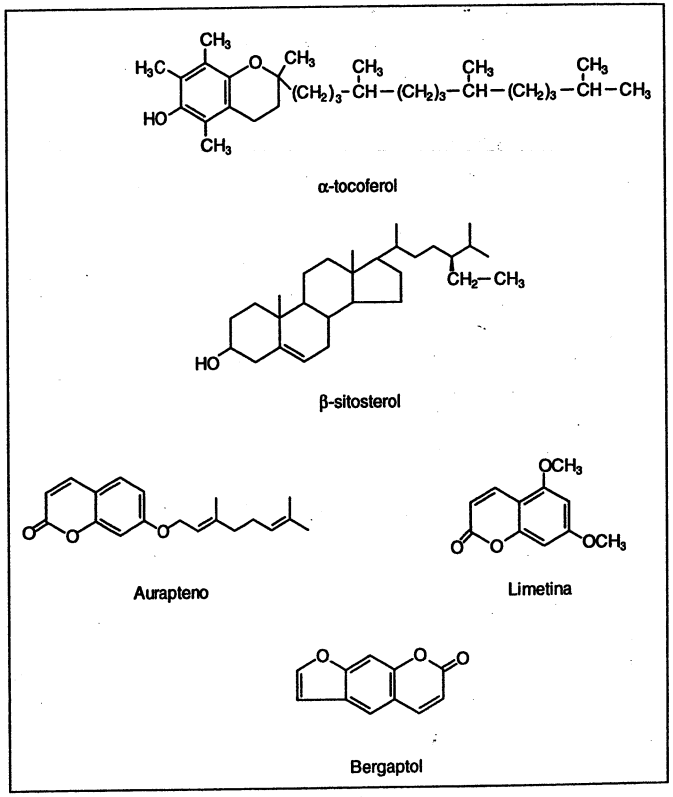


FIGURA 6.18. Algunos componentes de la fracción no volátil del aceite esencial de naranja.

b) Esencia de naranja. Se denomina, usualmente, esencia de naranja a la fracción volátil, acuosoluble, que se recupera en la evaporación del zumo, condensando y rectificando las primeras fracciones evaporadas. Se utiliza, cada vez más, para reforzar el aroma de los zumos concentrados-congelados y también se vende para bebidas sintéticas de alta calidad. Normalmente, su concentración en componentes aromáticos es 100 veces mayor que la del zumo natural, pero también se preparan esencias concentradas con riqueza mucho mayor. Su composición es diferente a la del aceite esencial, aunque muchos componentes son idénticos, entre otras cosas porque el zumo siempre está contaminado con aceite esencial de la piel. Los componentes volátiles poco solubles se separan, en el destilado, como una capa oleosa cuya composición es más parecida a la del aceite esencial de la piel. Como es natural, en ninguna de las dos fracciones existen los compuestos fijos (ceras, carotenoides, cumarinas, esteroles, tocoferoles, etc.) que se han encontrado en el aceite esencial.

En la esencia de naranja se han identificado cerca de 150 compuestos. Los más importantes se citan en el Cuadro 6.17.

Los hidrocarburos terpénicos, que constituyen alrededor del 95% del aceite esencial, son componentes menores de la esencia de naranja, pero se han identificado en ella quince especies.

Existen muchos alcoholes y, entre ellos, los primeros términos de los alifáticos, abundando mucho el etanol. También se encuentran casi todos los alcoholes terpénicos descritos en el aceite esencial y epóxidos de limoneno y linalool.

También se distingue la esencia por contener ácidos alifáticos sencillos, del fórmico al decanoico (acético, butírico, valeriánico e isovaleriánico, etc.), así como ésteres etílicos y metílicos de ellos, ésteres de alcoholes terpénicos, antranilato de metilo y el 3-hidroxihexanoato de etilo.

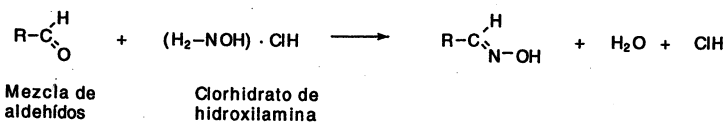
Los aldehídos y cetonas son componentes importantes. Se han encontrado casi todos los aldehídos alifáticos saturados entre dos y once carbonos, algunos insaturados (2-pentenal) y varios terpénicos (geranial, citronelal, perillaldehído, etc.), acetales y también cetonas alifáticas (acetona, butanona 2-pentanona, 2-octanona, 4-metil-2-pentanona, etc.), alguna insaturada (etilvinilcetona) y otras terpénicas, como la carvona y la nootkatona. Los aldehídos insaturados parece que contribuyen mucho al aroma típico. También se ha encontrado SH_2.

Es curioso que, en algunos trabajos, se han detectado componentes como el O-fenil-fenol o el bifenilo que son, sin duda, contaminantes residuales de tratamientos fungicidas, y otros, como el furfural o el dialdehído malónico que, con la mayor probabilidad, proceden de alteraciones de componentes del zumo (degradación de azúcares y grasas), del mismo modo que el metanol se produce en la hidrólisis de las pectinas.

La esencia de naranja y los zumos reforzados con ella se alteran durante el almacenamiento, principalmente por efecto del aire y de la luz. El limoneno y el linalol disminuyen y aparece alfa-terpineol, al que se atribuye el aroma "envejecido".

6.7.2. Índices de calidad del aceite esencial y de la esencia de naranja

En la fracción oxigenada del aceite esencial está la parte más valiosa del mismo. Durante mucho tiempo, el índice de aldehído se ha venido utilizando en las transacciones comerciales. Se basa en valorar el ClH liberado, cuando el clorhidrato de hidroxilamina reacciona con los aldehídos del aceite, estando ambos previamente neutralizados al punto de viraje de la fenolftaleína.



CUADRO 6.17. Componentes importantes de la esencia de naranja soluble.

HIDROCARBUROS		
D-Limoneno	Terpineno	Terpinoleno
Alfa-Pineno	p-Cimeno	Alfa-Terpineno
Beta-Pineno	3-Careno	
ALCOHOLES Y EPÓXIDOS:		
Citronelol	Propanol	Decanol
Geraniol	Butanol	2-Metil-3-butén-1-ol
Trans-carveol	Isobutanol	1-Pentan-3-ol
Linalol	Pentanol	3-Hexen-1-ol
Nerol	Isopentanol	3-Hepten-1-ol
Alfa-Terpineol	Hexanol	1-2-Epóxido de limoneno
Metanol	Heptanol	1-2-Epóxido de linalol
Etanol	Nonanol	
ALDEHÍDOS:		
Geranial	Hexanal	Etil-butiraldehído
Neral	Octanal	Furfural
Citronelal	Nonanal	2-Hexenal
Perillaldehído	Decanal	2-Octenal
Acetaldehído	Undecanal	
Butiraldehído	Benzaldehído	
CETONAS:		
Carvona	Acetona	Etilvinilcetona
Nootkatona	Butanona	(1-penten-3-ona)
Piperitenona	Metilheptenona	
ÁCIDOS:		
Fórmico	Valeriánico	Octanoico
Acético	Isovaleriánico	Decanoico
Propiónico	Caproico	
Butírico	Isocaproico	
ÉSTERES:		
Acetato de linalilo	Butirato de metilo	
Acetato de citronelilo	Butirato de etilo	
Butirato de citronelilo	Isovalerato de octilo	
N-Metilantranilato de metilo	Caproato de etilo	
Acetato de terpenilo	Octanoato de etilo	
Formiato de etilo	Decanoato de etilo	
Acetato de etilo	3-Hidroxicaproato de etilo	
Propionato de etilo		

Cada mol de ClH corresponde a una mol de aldehidos; como son una mezcla, el resultado se expresa convencionalmente como octanal.

Otros métodos de valorar aldehídos se basan en reacciones coloreadas que se producen con ciertos reactivos, comparando la intensidad de color con una curva tipo, construida con una mezcla equimolecular de trans-2-hexenal y n-octanal.

Otros parámetros que se consideran, son el espectro UV, el poder rotatorio, el índice de refracción y el peso específico del aceite.

En el caso de la esencia, que es una solución acuosa con una concentración de aromas cien

veces mayor que el zumo original, es importante determinar el contenido total de solutos orgánicos, lo que se hace por valoración con permanganato o con bromato.

Sin embargo, estos métodos no distinguen entre componentes más valiosos, como los aldehídos insaturados, y los no significativos, como el etanol.

6.7.3. Aceites esenciales de limón, pomelo, mandarina y lima

Los aceites esenciales de mayor precio son los de limón y lima. Este último se obtiene, más frecuentemente, por destilación. Menos importantes son el de pomelo y el de mandarina.

Sus componentes más interesantes se ven en el Cuadro 6.18. En estos productos se han caracterizado menos especies orgánicas que en los de naranja; muchas de ellas son comunes y la mayor proporción es de hidrocarburos terpénicos.

El limoneno es, aproximadamente, el 50% del aceite esencial de lima y el 75% del de limón, y en ambos abunda el pineno (aprox. 12%) y el terpineno (aprox. 8 y 15%, respectivamente).

En el limón y en la lima, el neral y el geranial (citral) son los compuestos más característicos y también el octanal y algunos ésteres. Tanto en la lima como en el limón, el neral y el geranial están en proporción importante (1-5%), mientras que, en los demás aceites esenciales y esencias, son componentes menores.

En los aceites esenciales de pomelo y de mandarina hay del 90 al 95% de limoneno, el 2% aproximadamente de mirceno y cerca del 1% de alfa-pineno. El componente aromático más típico del pomelo es la nootkatona y contribuyen el geranial y el neral, el octanal, el linalool, el octanol, el acetato de garanilo y el de nerilo, etc.

Los componentes aromáticos de la mandarina, además de los aldehídos: geranial, citronelal y decanal, son el N-metilantranilato de metilo, el timol y su éter metílico.

6.8. Grasas y ceras

La parte comestible de las naranjas contiene muy pocos lípidos, pero pueden contribuir a los sabores extraños producidos por el envejecimiento.

En el flavedo hay una cutícula cérea que en muchos casos se refuerza, en instalaciones comerciales, con una capa artificial de ceras para disminuir la desecación de la corteza. Esta práctica no es recomendable porque la cera superpuesta impide el intercambio O_2/CO_2 y da lugar a un metabolismo anaerobio que produce, rápidamente, sabores a "zumo viejo".

La mayor parte de las grasas están en las semillas que raramente se aprovechan, para extraer aceite.

6.8.1. Grasas de las semillas

Las semillas de cítricos contienen alrededor de 35% de aceite (sobre peso seco), que puede obtenerse por prensado o extracción con hexano, y que tiene un color pálido y un fino aroma. Se han desarrollado instalaciones industriales para la separación de las semillas de los subproductos sólidos; éstas pueden enviarse a industrias extractoras de aceite. Sin embargo, la tendencia al cultivo casi exclusivo de variedades sin semilla, ha restado importancia a esta práctica.

Las características y composición en ácidos grasos de este aceite se dan en el Cuadro 6.19. En conjunto, es parecido al aceite de semilla de algodón. Destaca la proporción importante de ácido linolénico que, además, es mayor en el limón.

En el insaponificable, además de esteroles, hidrocarburos y tocoferoles, se encuentran limonoides y flavonoides, principalmente limonina y naringina de sabor amargo.

CUADRO 6.18. Componentes más importantes identificados en los aceites esenciales de limón, lima, pomelo y mandarina.

Limón	Lima	Pomelo	Mandarina
HIDROCARBUROS Limoneno Beta-Bisaboleno Alfa y Beta-Pineno p-Cimeno Gamma-Terpineno Mirceno Terpinoleno Cariofileno	Limoneno Beta-Bisaboleno Gamma-Terpineno Cariofileno Terpinoleno p-Cimeno Sabineno Mirceno Alfa-Humuleno Beta-Humuleno Alfa-Elemeno	Limoneno Mirceno Alfa-Pineno Cariofileno Gamma-Terpineno Beta-Elemeno Copaeno Alfa-Humuleno Cadineno Sabineno	Limoneno Mirceno Alfa-Pineno Beta-Pineno Gamma-Terpineno Cariofileno Terpinoleno Beta-Elemeno p-Cimeno Cadineno Copaeno Gamma-Elemeno Alfa-Humuleno
ALCOHOLES Linalool Citronelol Alfa-Terpineol Terpinen-4-ol Nerol Geraniol Timol Octanol Nonanol Decanol	Linalool Alfa-Terpineol Terpinen-4-ol Geraniol Nerol Timol Octanol Nonanol Decanol	Linalool Alfa-Terpineol Geraniol Nerol Citronelol Octanol Metil-heptenol Nonanol Decanol	Linalool Alfa-Terpineol Citronelol Geraniol Nerol Terpinen-4-ol Timol Octanol Nonanol Decanol
ALDEHÍDOS Citronelal Geranial Neral Hexanal Heptanal Octanal Nonanal Decanal Undecanal Decanal	Geranial Neral Octanal Decanal Undecanal Dodecanal	Citronelal Geranial Neral Perillaldehído Heptanal Octanal Nonanal Decanal Undecanal Dodecanal	Neral Geranial Perillaldeído Octanal Nonanal Decanal Undecanal Dodecanal
CETONAS Carvona Metilheptenona	Nootkatona	Nootkatona Carvona Metilheptenona	Carvona Nootkatona
ÉSTERES Acetato de geranilo Acetato de citronelilo Acetato de nerilo Acetato de linalilo Acetato de octilo Acetato de decilo	Acetato de geranilo Acetato de nerilo	Acetato de geranilo Acetato de nerilo Acetato de linalilo Acetato de citronelilo N-Metilantranilato de metilo Acetato de octilo Acetato de nonilo Acetato de decilo	Acetato de geranilo N-Metilantranilato de metilo Acetato de nerilo Acetato de decilo

CUADRO 6.19. Índices y composición de aceites de semillas de cítricos.

	Índice de iodo	Índice de saponificación	Ácidos saturados (%)	Ácido oleico (%)	Ácido linoleico (%)	Ácido linolénico (%)
Naranja	102-104	190-198	30-36	23-27	33-38	3-4
Pomelo	100-107	192-195	28-38	19-24	30-40	3-5
Limón	107-110	187-197	20-26	25-34	30-38	6-10
Mandarina	98-100	192-195	25-34	19-24	34-45	3-5
Lima	101-109	190-196	26-32	20-23	35-40	5-10

6.8.2. Ceras de la piel

La piel de los frutos cítricos está cubierta por una capa epicuticular de cera y una cutícula de cutina y ceras, que los protege de la sequedad y de diversos agentes patógenos. En la cutina se encuentran principalmente oxiácidos grasos. Las ceras contienen, como mayores componentes, hidrocarburos largos impares de 27 a 33 carbonos, algunos insaturados y otros pares lineales o ramificados; alcoholes pares de 24 a 30 carbonos y sus ésteres; ácidos grasos pares, de 16 a 18 y de 26 a 30 carbonos, etc. Las ceras de la piel de los frutos cítricos son semejantes a otras ceras vegetales que recubren hojas y frutos.

Parte de las ceras de la piel se extraen con el aceite esencial y aparecen en el residuo fijo (apartado 6.7.2, página 260).

6.8.3. Lípidos del zumo

Además de los componentes lipoides del aceite esencial, y de los carotenoides, presentes en el zumo, hay diferentes compuestos grasos y céreos en pequeña cantidad.

Las vesículas están recubiertas de una capa cérea, cuya composición es semejante a la de las ceras de la piel. Además, contienen otras grasas que pasan al zumo, cuando éste es exprimido, quedando emulsionadas o formando parte de las partículas sólidas en suspensión. Todo ello da lugar a una especial complejidad de los lípidos del zumo, que es importante porque influye en su alteración y en la aparición de sabores extraños.

El contenido en grasas del zumo es del orden de 0,07-0,1% (70-100 mg/100 ml). Está formado por monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, ácidos grasos libres, fosfolípidos, glicolípidos e insaponificables. El número de ácidos grasos identificados en los lípidos de zumos cítricos, pasa de los ciento veinte.

Las alteraciones de los lípidos, en la fabricación y almacenamiento de los zumos, influyen decisivamente en la aparición de sabores extraños.

6.9. Componentes nitrogenados

Los compuestos de nitrógeno son escasos en los frutos cítricos. En frutos enteros maduros, el N total, determinado por el método de Kjeldhal, varía entre 0,05 y 0,1%, siendo mayor en las naranjas y menor en los limones; existen variaciones muy grandes según las prácticas de cultivo, fertilización, madurez y otras circunstancias.

Los frutos van tomando N durante todo el período de su desarrollo y maduración, pero su proporción disminuye continuamente con el aumento de peso.

6.9.1. En zumos

En el zumo, la proporción de N total es de 50-200 mg/100 ml. La mayor parte es N de aminoácidos (40-70%); las proteínas, el N inorgánico y algunas bases nitrogenadas integran el resto.

Se han encontrado, en cantidades muy pequeñas, algunas bases simpático-miméticas del tipo de la tiramina (Figura 6.19).

Desde el punto de vista del valor nutritivo, los AA y proteínas son prácticamente despreciables; sin embargo, tienen interés en otro aspecto ya que tanto el total de AA libres como las pautas de AA y sus relaciones, se han tomado como base para la detección de adulteraciones.

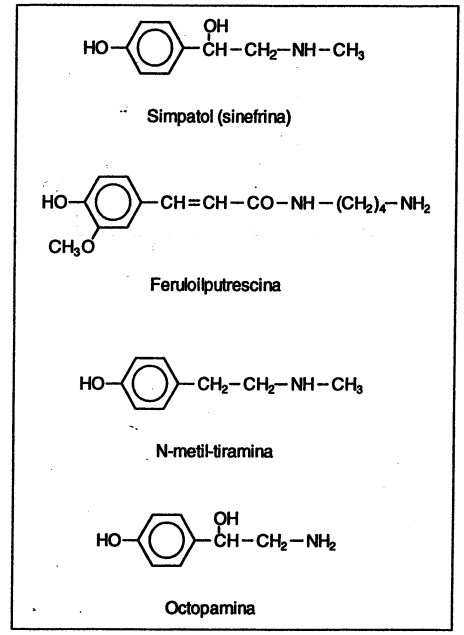


FIGURA 6.19. Aminas biógenas en el zumo de naranja.

La identificación de AA puede hacerse por cromatografía en LD bidimensional sobre gel de sílice o por cromatografía GL, transformando previamente los AA en ésteres metílicos de los N-trifluoracetil-derivados, para hacerlos volátiles (Figura 6.20). Los AA identificados en zumos cítricos pueden verse en el Cuadro 6.20. Sobre la aplicación de los AA para detección de adulteraciones trataremos más adelante.

CUADRO 6.20. Aminoácidos detectados en zumos cítricos.

Alanina	Histidina
Ácido gamma-aminobutírico	Leucina-isoleucina
Arginina	Lisina
Asparraguina	Metionina
Ácido aspártico	Fenilalanina
Betaína	Prolina
Cisteína	Serina
Cistina	Treonina
Ácido glutámico	Triptófano
Glutamina	Tirosina
Glicina	Valina

6.9.2. En semillas y corteza. Piensos

Las semillas de naranja contienen una importante proporción de proteínas (10-12% en la semilla sin secar). Su harina seca y desengrasada contiene cerca del 40% de proteínas y constituye un excelente pienso.

También la corteza de naranja, unida a los otros residuos sólidos de la extracción del zumo, se prensa y se seca para obtener un pienso bien apreciado, con un contenido proteico del 6-7%. Se ha propuesto un método para enriquecer este subproducto en proteínas, que con-

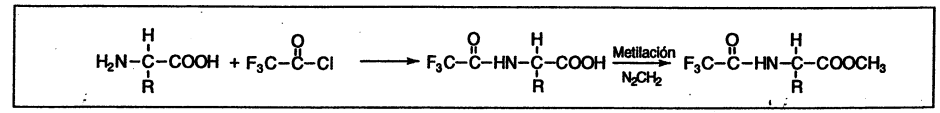


FIGURA 6.20. Derivación de los aminoácidos para la cromatografía gas-líquido.

siste en utilizarlo como sustrato semisólido para el crecimiento de la levadura, las cuales consumen los azúcares solubles y gran parte de los polisacáridos, lo que permite disminuir el nivel contaminante de las aguas residuales, disminuyendo su BOD a límites muy bajos y obteniéndose, al secar el conjunto del sustrato residual y la levadura crecida, un pienso seco con un 20% de proteínas (N × 6,25).

6.10. Los minerales en los cítricos

La cantidad de cenizas que producen los frutos cítricos en la incineración y la composición de las mismas, depende mucho de las condiciones del suelo y de la fertilización, pero hay ciertas características generales que conviene considerar.

En el Cuadro 6.21 se dan las concentraciones de los elementos minerales más importantes, en el zumo de naranja y otros cítricos. Por su valor estadístico, para su empleo como parámetros indicadores de pureza, se dan los valores medios y las desviaciones típicas.

Destaca en ellas el alto contenido en potasio y el excepcionalmente bajo contenido en sodio, lo que tiene importancia, desde el punto de vista nutritivo, en relación con las enfermedades del sistema circulatorio, que necesitan dietas bajas en Na y altas en K. En la piel son mayores las proporciones de K, Na y Ca.

Las proporciones de K, Na, Ca + Mg, P y N, se han propuesto como parámetros, para la detección de adulteraciones en los zumos comerciales (apartado 6.11.2, página 274).

La alcalinidad de las cenizas oscila entre 0,15 y 0,50 (expresada como CO_3K_2 por 100 ml de zumo) y ello depende de la proporción de cationes ligados a ácidos orgánicos (citratos, malatos, pectatos, etc.) que se convierten en óxidos en la incineración.

CUADRO 6.21. Componentes minerales de zumos de naranjas españolas.

Determinación	Valor máx.	Valor mín.	Valor medio, $\bar{x}$	Desviación típica, S	$(S/\bar{x})x100$
Cenizas (g/100 ml)	0,45	0,24	0,35	0,035	10,0
Sodio (mg/100 ml)	1,55	0,20	0,75	0,303	40,4
Potasio (mg/100 ml)	200,00	94,00	149,34	22,719	15,2
Calcio (mg/100 ml)	19,60	7,40	13,57	2,468	18,1
Magnesio (mg/100 ml)	17,63	4,15	10,60	2,154	20,3
Ca + Mg (mg/100 ml)	32,63	17,30	24,18	2,438	10,0
Fósforo (mg/100 ml)	21,75	7,25	15,73	2,744	17,4
Hierro (mg/100 ml)	0,79	0,05	0,27	0,148	54,8

CUADRO 6.22. Componentes minerales de los zumos de limones españoles.

Determinación	Valor máx.	Valor mín.	Valor medio, $\bar{x}$	Desviación típica, S	$(S/\bar{x})x100$
Cenizas (g/100 ml)	0,48	0,32	0,39	0,0435	11,30
Sodio (mg/100 ml)	2,60	0,80	1,78	0,5825	32,78
Potasio (mg/100 ml)	212,00	147,00	182,73	19,1418	10,48
Ca + Mg (en Ca)(mg/100 ml)	37,40	25,10	30,49	3,5660	11,70
Fósforo (mg/100 ml)	15,40	8,00	11,63	1,6819	14,47

6.11. Alteraciones y adulteraciones del zumo de naranja

6.11.1. Alteraciones

Las alteraciones más frecuentes del zumo de naranja son la pérdida de la turbiedad y la aparición de aromas extraños. La primera se ha tratado en el apartado de las pectinas.

Las causas más notables de la aparición de aromas extraños son: la contaminación bacteriana, los tratamientos térmicos excesivos durante la fabricación y la oxidación de terpenos y lípidos durante el almacenamiento.

La presencia en los zumos de diacetilo o de acetoína, se atribuye a la acción microbiana debida a una falta de higiene durante los procesos industriales previos a la pasterización (Figura 6.21).

El daño térmico se mide por la formación de furfural y se han desarrollado métodos que detectan 5 ng/litro, basados en la destilación y reacción coloreada con anilina. La presencia de 50 ng/litro es detectable organolépticamente y se corresponde con excesivo tratamiento térmico en medio ácido.

A la hidratación y oxidación del limoneno, durante el envejecimiento del zumo, se atribuye

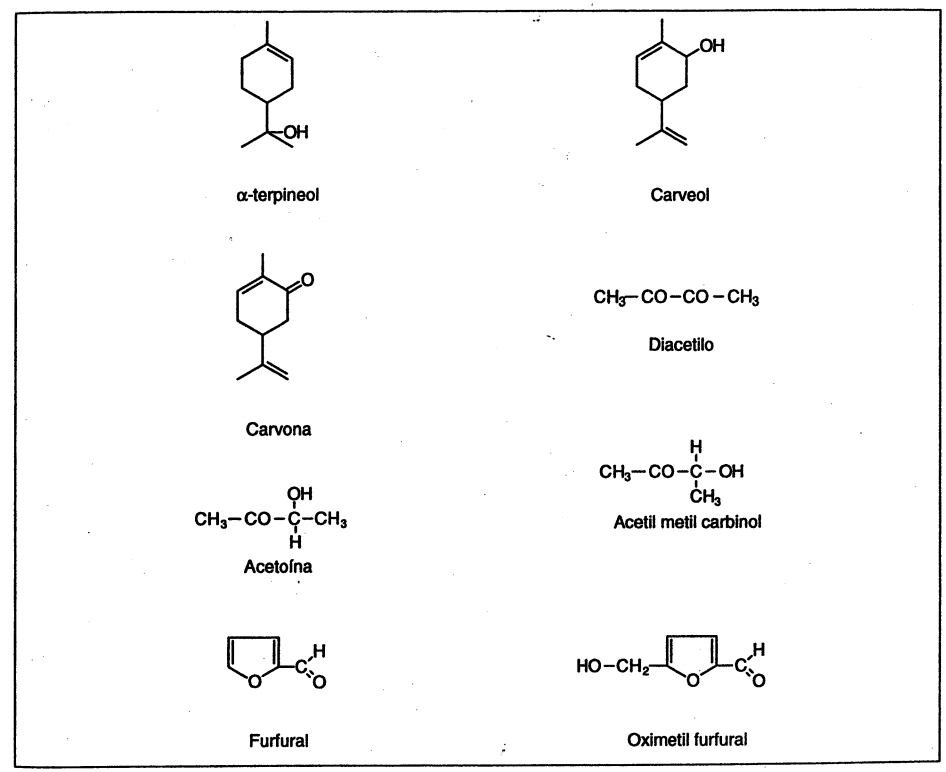


FIGURA 6.21. Compuestos indicadores de alteración en el zumo de naranja.

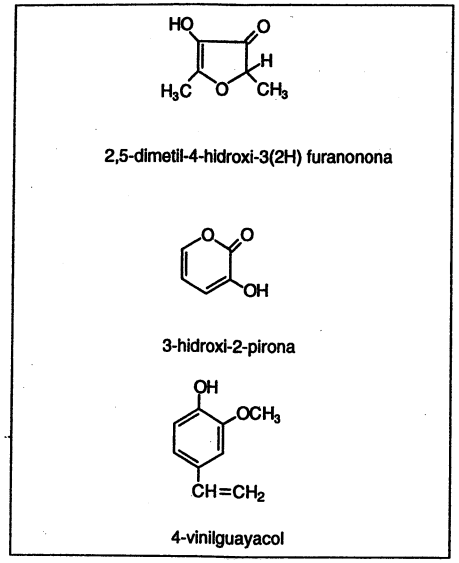


FIGURA 6.21. (Continuación).

la aparición de alfa-terpineol, carveol y carvona. El alfa-terpineol parece proceder también de la degradación del limoneno y se ha propuesto como indicador de la historia del almacenamiento.

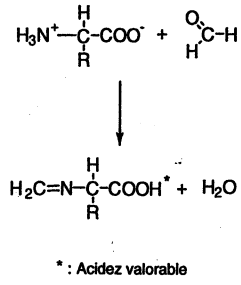
La alteración de los lípidos del zumo es también causa de aromas extraños. En el almacenamiento, se detecta la formación de oxiácidos y de compuestos carbonílicos de la autooxidación de las grasas, sobre todo por hidrólisis de fosfolípidos con aumento de ácidos grasos insaturados que son precursores de olores rancios.

6.11.2. Adulteraciones

La adulteración más corriente del zumo de naranja es la adición de agua, ácido cítrico y azúcar, para aumentar su volumen.

Algunas correcciones, no autorizadas por las reglamentaciones, también pueden ser fraudulentas. Tales son la adición de sacarosa a zumos muy ácidos y la mejora del color con carotenoides.

La adición de cítrico y sacarosa se puede detectar por la disminución del índice de formol; este número representa los aminoácidos totales y se mide por el aumento de acidez que se produce al añadir, a un zumo neutralizado, una solución de formol que se combina con el grupo amino.



En zumo de limón también se usa este procedimiento, que está aceptado en los métodos de análisis de la Asociación Oficial de Químicos Agrícolas de los Estados Unidos.

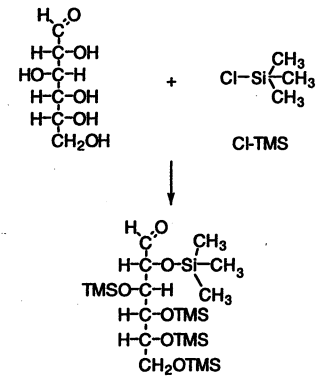
Cuando la falta de aminoácidos se quiere compensar por adición de alguno de éstos, la adulteración puede detectarse por una cromatografía bidimensional, en L-D, de aminoácidos.

Las proporciones de Na, de K, de la suma Ca + Mg y del P en las cenizas, pueden servir como índices de adulteración, y también la relación K/Na. Estos valores se determinan en el suero filtrado, ya que la proporción de pulpa influye mucho en ellos, y se comparan con valores estadísticos típicos.

También el contenido en lípidos puede servir como prueba de dilución.

La cromatografía GL de los trimetilsilil derivados de los azúcares, permite detectar adiciones de sacarosa, por la variación que se produce en la relación de los distintos picos; con ello se detecta la variación de la pauta de azúcares principales y secundarios del zumo. La cromatografía GL, se realiza después de purificar los azúcares del zumo y de transformarlos en trimetil-silil derivados para hacerlos volátiles.

La adición de beta-caroteno puede detectarse por el cambio de la relación de carotenos a carotenoides oxigenados, que se hace mayor que 16% y que se determina, en una columna de alúmina, por elución con éter y metanol, respectivamente.



La adición más elaborada de beta-caroteno, beta-apo-8'-carotenal, cantaxantina y éster metílico del ácido beta-apo-8'-carotenoico, en proporciones que no alteran la relación indicada, puede detectarse mediante cromatografía en lámina delgada sobre silicagel, en la que aparecen las manchas correspondientes con intensidad alterada (apartado 6.5.3, página 254).

La adulteración más corriente del zumo de limón es la adición de ácido cítrico de fermentación. Un método para detectar estas adulteraciones se basa en la determinación del cociente AC/TF (ácido/cítrico total/componentes fenólicos), el cual es bastante constante en el zumo natural y aumenta en el zumo adulterado.

RESUMEN

1. La industria de la fabricación de zumos cítricos, consume una gran parte de la cosecha mundial y genera una gran cantidad de subproductos.

2. Azúcares, ácidos, vitamina C y carotenoides con actividad de provitamina A, son los componentes más interesantes de los zumos; la fibra es también, un ingrediente de interés dietético.

3. La relación de azúcares y ácidos varía con la maduración y mide el índice de madurez.

4. En el proceso de fabricación y en la calidad de los zumos, las modificaciones de las pectinas tienen una influencia decisiva; el zumo contiene enzimas pectolíticas que deben inactivarse mediante una pasterización eficaz y ajustada.

5. Por otra parte, la corteza de naranja es una buena materia prima para la fabricación de pectinas comerciales que se usan como gelificantes por diversas industrias de alimentos. La calidad de estas pectinas comerciales se mide por métodos analíticos físicos o químicos.

6. Para la preservación del contenido vitamínico, sobre todo de la vitamina C, se mantienen precauciones especiales a lo largo de todo el proceso de fabricación y un control analítico final.

7. Los carotenoides tienen interés por dos razones: el valor del beta-caroteno como provitamina A y la deseable intensidad de color del zumo. La adición de carotenoides artificiales o de origen natural está regulada por distintas legislaciones y se han desarrollado métodos analíticos sensibles para detectarla. En las naranjas de variedades "sanguinas" hay también antocianos que son menos estables.

8. Los flavonoides, contribuyen poco al color de las naranjas pero son factores preventivos de la fragilidad y permeabilidad de los capilares sanguíneos y tienen importancia en la nutrición. Algunos flavonoides son amargos, como la naringina del pomelo. Otros compuestos amargos, son terpenoides como los que dan amargor diferida al zumo de las naranjas Navel; este amargor se debe a la limonina que se lactoniza en el zumo exprimido y da una dilactona muy amarga.

9. De especial interés son los compuestos aromáticos de los cítricos: el aceite esencial, los aromas condensados, etc.; las técnicas de cromatografía gas-líquido acopladas a espectrómetros de masas permiten un conocimiento muy completo de ellos. Su consumo en la industria de refrescos con sabor a naranja, pomelo, etc., es muy importante.

10. Finalmente, para luchar contra los fraudes en el comercio de los zumos cítricos, se han desarrollado métodos analíticos eficaces.

7

LA UVA Y SUS DERIVADOS

En este capítulo se estudian los compuestos de la uva, su valor nutritivo y su comportamiento en los procesos de obtención de zumos naturales y de vinos.

En él, veremos el papel de los azúcares y ácidos en la calidad y la influencia de los taninos, ácidos fenólicos y colorantes. Estudiaremos los cambios de los antocianos y pectinas en los procesos de obtención del zumo y del vino, y dedicaremos atención a los aromas de la uva y a los métodos para obtener zumos aromáticos.

Finalmente trataremos los aspectos bioquímicos y químicos de la vinificación.

7.1. Aspectos generales

El fruto de la vid, la uva, ha sido muy apreciado por el hombre desde la más remota antigüedad. Como fruta, por sus buenas características nutritivas, excelente sabor y aroma; como vino, por su valor energético y por sus propiedades organolépticas y euforizantes.

La extensión de tierra dedicada al cultivo de la vid, en el mundo, es muy importante, cifrándose en unos 10 millones de hectáreas de las que un 75% corresponde a Europa, principalmente a la cuenca mediterránea.

España, tanto por su clima y características de sus tierras de cultivo como por su secular tradición vitivinícola, es, y sin duda seguirá siéndolo en el futuro, uno de los principales países productores de uva.

Por simple presión, o estrujado y prensado, se obtiene de la uva un jugo rico en azúcares, denominado mosto, que convenientemente acondicionado constituye el zumo de uva.

El mosto, si no se somete a algún tratamiento de conservación, fermenta transformándose en vino.

Los principales derivados industriales de la uva son el vino y el zumo natural. La vinificación consume la mayor parte de la producción de uva. La fabricación de zumo natural es mucho menos importante; sin embargo, con buena tecnología, pueden obtenerse zumos de uva naturales que compiten, en aceptación, con cualquiera de las bebidas de gran consumo y que serían una buena y lógica solución al problema de los excedentes.

7.2. Partes de la uva; principales componentes

La uva es una baya; el mesocarpio, que representa la mayor proporción del fruto, constituye la parte más utilizable, tanto para el consumo directo como para la elaboración de zumo o vino. Las bayas o granos se agrupan en racimos, en los que la denominada raspa o raspón constituye la estructura soporte. Los pedicelos son los elementos de inserción de los granos a las ramificaciones estructurales de la raspa. La raspa, o soporte ramificado leñoso, representa el 2-4% del peso del racimo.

En el Cuadro 7.1 se da un análisis representativo de los componentes más importantes del grano.

CUADRO 7.1. Composición representativa de la uva[1].

Agua (%)	76-88
Azúcares (%)	9-20
Compuestos nitrogenados (%)	0,5-1,3
Cenizas (%)	0,3-0,7
Ácidos libres, meq./100 g	4-18
Pectinas (%)	0,2-0,5

[1] Según Drews

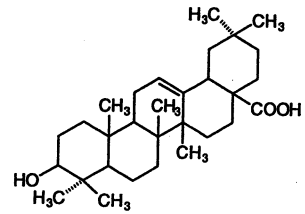
La raspa se caracteriza por un contenido bajo en azúcares (inferior al 1%) y en ácidos libres (del orden del 0,5%) y mayor en sales (superior al 0,7%). El pH de su zumo es relativamente alto, superior a 4, y su contenido en polifenoles es particularmente elevado (próximo al 1%).

El paso de polifenoles (taninos) desde la raspa al mosto, en los procesos de elaboración, aumenta la astringencia de éste.

Los granos tienen un peso unitario del orden de 1 a 2 gramos, pero pueden llegar hasta los 4 gramos. Cada grano está constituido por un pericarpio, que es una piel o película delgada y elástica; de un mesocarpio carnoso y jugoso, o pulpa; y de un endocarpio, tejido que recubre las oquedades donde se alojan las semillas o pepitas, que prácticamente no se diferencia del resto de la pulpa. Las proporciones relativas de piel, pulpa y semillas son, respectivamente, 6-10, 80-90 y 1-6%.

La piel se denomina también pellejo u hollejo y está formada por una epidermis y unas capas de células subyacentes.

La epidermis está recubierta de una fina capa de una sustancia cerosa, a la que se debe el brillo perlado de los granos y el carácter no mojable de la piel. Químicamente tiene la composición típica de las ceras vegetales, destacando entre sus componentes principales el ácido oleanólico:



Ácido oleanólico

Este ácido representa más de los 3/4 de la cutícula cerosa. Los alcoholes de larga cadena (24-30 átomos de carbono) constituyen un 10%, existiendo además pequeñas cantidades de ésteres, ácidos grasos, aldehídos y parafinas.

La piel tiene un contenido en ácidos similar al de la raspa; en su mayor parte están en forma de sales potásicas del tartárico, por lo que su pH es, asimismo, relativamente elevado (superior a 4). En cambio, la piel es mucho menos rica en polifenoles que la raspa (del orden de la mitad). Las variedades de uva blanca tienen menos polifenoles que las tintas.

Son importantes, en la piel, los pigmentos amarillos y rojos y las sustancias aromáticas.

Los antocianos, salvo raras excepciones, están localizados en la piel de las uvas tintas pero, en casos excepcionales, la pulpa puede estar también pigmentada, como ocurre en la variedad Tintorera y en algunas uvas de vides americanas e híbridas.

Los componentes responsables del aroma característico de las diferentes variedades de uva, se encuentran localizados principalmente en la piel.

La piel, como la raspa, tiene un importante papel tecnológico, aportando sus componentes al mosto y al vino, en mayor o menor proporción según el proceso de elaboración seguido. En la obtención de zumos tintos, el color y la astringencia de los mismos dependen de la forma en que se realice la extracción del mosto (apartado 7.3.5, página 283).

Cuando el grano alcanza su grado de madurez, la pulpa representa la fracción más importante del mismo (75-80%). Está constituida casi exclusivamente por el zumo. La parte sólida sólo representa el 0,5% de la pulpa y está constituida por paredes celulares y haces fibrovasculares, de tal forma que, en la práctica, se considera que toda la pulpa es mosto.

El mosto es un líquido turbio, de sabor dulce, ligeramente ácido y de aroma agradable, cuyo color, generalmente poco intenso, varía del amarillo verdoso al amarillo dorado para las cepas blancas, siendo a veces ligeramente rosado para la mayoría de las cepas tintas, excepto cuando se trata de uvas con pulpa coloreada, en cuyo caso el mosto tiene un color rojo-violáceo intenso.

Los componentes fundamentales de la pulpa o del mosto son los azúcares y los ácidos orgánicos. Los contenidos de estos componentes son variables, según el estado de madurez y variedad de uva. Los datos del Cuadro 7.2 son indicativos de la composición de la pulpa. El contenido de azúcares es importante al considerar el valor comercial de los mostos para la obtención de concentrados o para la elaboración de vino, ya que la riqueza en alcohol de éste depende de la de azúcares en el mosto. La relación azúcar-acidez afecta directamente a la aceptación sensorial de los zumos de uva, pudiendo considerarse un factor de calidad de primer orden, a la hora de evaluar un zumo para su consumo como tal. El zumo para bebida refrescante debe ser ligeramente ácido y no resultar dulzón (apartado 7.3.1, página 280).

Las semillas representan sólo del 3 al 6% del peso del grano de uva. Entre sus componentes destacan los lípidos y las sustancias tanoides. En el Cuadro 7.3 se da su composición representativa.

CUADRO 7.2. Composición química de la pulpa de la uva (valores referidos a 1.000 g de granos)[1].

Peso de pulpa (g)	835
Azúcares reductores (g)	188
pH	3,30
Ácidos libres (meq.)	106
Ácidos en forma de sales (meq.)	38
Compuestos fenólicos	trazas

[1] Según Peynaud y Ribéreau-Gayon.

CUADRO 7.3. Composición de las semillas de uva[1].

	Porcentaje
Agua	25-45
Hidratos de carbono	34-36
Lípidos	13-20
Taninos	4-6
Compuestos nitrogenados	4-6,5
Material mineral	2-4

[1] Según Ribéreau-Gayon y Peynaud.

En la vinificación en tinto, una buena proporción de su contenido en taninos también se solubiliza, influyendo notablemente en las características fisicoquímicas y sensoriales del vino.

7.3. Componentes de la uva y del zumo

Los componentes más importantes de la uva son: los azúcares, los ácidos, las pectinas, los colorantes, los aromas y los minerales; menos interés tienen las vitaminas.

7.3.1. Azúcares y ácidos

a) Azúcares

La glucosa y fructosa representan, en conjunto, el 95% de los azúcares totales de la pulpa o del mosto. El valor medio de la relación glucosa/fructosa, cuando la uva alcanza el estado de madurez, es del orden de 0,92.

También se han detectado pequeñas cantidades de sacarosa (0,1-0,3,%) y de pentosas (0,03-0,01%). Entre éstas, la arabinosa es la principal, encontrándose a veces trazas de xilosa.

La mayor o menor concentración de azúcares influye en el grado de aceptación sensorial del zumo y en la riqueza alcohólica potencial del vino.

b) Ácidos

La acidez de la uva, en su estado de madurez, se debe principalmente a los ácidos tartárico, málico y cítrico, que representan el 95% de los ácidos orgánicos.

El contenido global de estos ácidos, en el zumo, es del orden de 7-10 g/l de los que, aproximadamente, el 70-75% se encuentran en forma libre y el resto en forma de sales. El ácido cítrico representa sólo el 1,5% del total de ácidos y el resto corresponde a los ácidos tartárico y málico, en proporciones similares. También se ha detectado la presencia de otros ácidos, como el mandélico, quínico y glicólico, en proporciones muy pequeñas.

El ácido tartárico se encuentra, en gran parte, en forma de sal ácida de potasio o bitartrato potásico, también conocida por crémor tártaro. Esta sal es poco soluble y se precipita con facilidad en el mosto y en el vino, formando vistosos cristales muy característicos. El bitartrato potásico, junto con otras sales, contribuye al poder tampón de los zumos y vinos, y afecta al grado de aceptación sensorial de estos productos, haciendo menos agresiva la sensación de acidez.

El bitartrato potásico, por su poca solubilidad, se encuentra, en cantidades importantes, en los hollejos residuales de la extracción del mosto, o en los separados del vino cuando la fermentación se realiza en toda la masa de uva estrujada. También abunda en los sedimentos o precipitados que se forman en la obtención de los zumos y vinos. Estos subproductos se utilizan, industrialmente, como materia prima para la obtención de ácido tartárico.

ESQUEMA 7.1. Principales componentes de la uva y su trascendencia tecnológica.

Raspa	Taninos Ácidos fenólicos	Si pasan al zumo, producen astringencia, pardeamiento y precipitaciones o turbiedad.
Piel	Ceras.	Definen el color del zumo.
	Colorantes: Carotenoides en uvas blancas. Antocianos en uvas tintas.	
	Taninos. Ácidos fenólicos.	Astringencia, pardeamiento y precipitaciones o enturbiamientos.
	Aromas.	Definen el aroma del zumo.
Semilllas	Aceite. Taninos y ácidos fenólicos.	Subproducto. Astringencia, pardeamiento, precipitaciones.
Zumo	Azúcares (glucosa, fructosa). Ácidos (tartárico, málico).	Equilibrio acidez-dulzor.
	Pectinas.	Merman el rendimiento de zumo en el prensado. Dificultan la filtración para zumos claros. Dan cuerpo y estabilidad en los zumos no filtrados.
	Vitaminas (C y grupo B).	Están en proporciones bajas.
	Minerales: Fe y Cu, K, fosfatos.	Producen enturbiamientos (quiebras). Interés dietético.
	Hidroximetilfurfural (HMF).	Se forma en los procesos industriales. Es índice de tratamiento térmico excesivo (daño térmico).

c) Equilibrio acidez-dulzor

Durante la maduración, el fenómeno más destacable es el aumento de los azúcares y la disminución paralela de la acidez.

Los granos de la uva son órganos de acumulación de glúcidos. Cuando la uva está verde, su contenido en azúcares es sólo del 1 al 1,5% pero, en el último mes de maduración, dicho contenido se eleva a valores del orden del 20%. El máximo de azúcares coincide con el máximo peso de los granos, cuando se alcanza la madurez denominada industrial. Después tiene lugar la sobremaduración, que va acompañada de una pérdida de peso por evaporación de agua y, consecuentemente, de un aumento de la concentración de azúcares.

Con la maduración, la acidez de la pulpa y del mosto disminuye, al contrario de lo que ocurre con los azúcares.

La vendimia, o recolección de la uva, debe realizarse en el momento considerado como óptimo, de acuerdo con la utilización que se pretenda. Por ello, el grado de madurez óptimo es variable. Evidentemente, es diferente para la uva de mesa, para la uva destinada a la obtención de zumo o para la que se utiliza en la elaboración de vino.

Para fijar el grado de madurez hay que tener en cuenta tanto el contenido en azúcares como el de ácidos libres. Por este motivo, entre los índices de madurez propuestos para la uva, el más generalizado, simple y significativo, es la rela-

ción azúcar/acidez. La forma de expresar los azúcares y la acidez da lugar a variantes en dicho índice. El contenido en azúcares puede darse en gramos por litro de mosto, valorados directamente, calculados a partir de la densidad, o determinados refractométricamente, expresándolos en °Brix, (ver apartado 6.2.4, página 235) y la acidez en gramos por litro, como ácido sulfúrico, aunque a veces también se expresa como tartárico.

En un estudio realizado con diferentes variedades, se ha comprobado que el índice de madurez es el que más influye en el grado de aceptación sensorial de los zumos, siendo incluso más importante que las respectivas características varietales. La Figura 7.1 ilustra estos resultados. Un índice de madurez aceptable es del orden de 35 (°Brix/gSO_4H_2 por litro). (Acidez total valorada con NaOH y expresada como SO_4H_2).

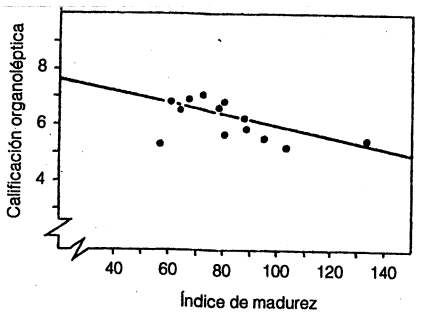


FIGURA 7.1. Aceptación organoléptica de zumos de diferentes variedades de uva con distintos índices de madurez.

7.3.2. Pectinas

Las pectinas de la uva contribuyen a mantener en suspensión las partículas coloidales del zumo turbio; además, al retener el zumo en la pulpa, disminuyen el rendimiento en el prensado y, por otra parte, dificultan la filtración al estabilizar las partículas coloidales, que obturan los poros del filtro.

Para el zumo comercial de uva, brillante y transparente, esto es un grave inconveniente; por estas razones, en la fabricación del zumo, suelen eliminarse las pectinas mediante enzimas pectolíticas comerciales, que son mezclas de pectinesterasas y poligalacturonasas obtenidas de hongos (ver apartado 6.3.2, página 239).

Cuando estos preparados enzimáticos se mezclan con la uva estrujada y se deja la masa en maceración, se facilita la extracción de pigmentos, el zumo fluye con más facilidad por escurrido o prensado y el rendimiento aumenta.

Las materias pécticas forman parte del complejo sistema coloidal de los mostos, que dificulta su filtración por obturación de los poros. Las enzimas pectolíticas se utilizan también para eliminar estos coloides y facilitar la filtración y clarificación industrial de los zumos.

7.3.3. Vitaminas en la uva

El contenido en vitaminas de la uva es relativamente pobre. Tienen importancia, no obstante, como factores accesorios de crecimiento de los microorganismos responsables de la fermentación, y algunas se encuentran en cantidad suficiente para ser consideradas en la alimentación humana. Las liposolubles A, D, E y K, están prácticamente ausentes en la uva.

En comparación con otras frutas, la uva tiene un contenido bajo en vitamina C, por lo general inferior a 8 mg por cien g En el estrujado, prensado, pasterización y acondicionamiento del zumo, se pierden las dos terceras partes del contenido inicial. Finalmente, la pérdida es prácticamente total en el proceso de fermentación, siendo difícil detectar su presencia en el vino.

Las vitaminas del grupo B tienen mayor importancia en la uva. En el Cuadro 7.4 se dan contenidos medios de las más importantes, en mostos y vinos. La sulfitación de mostos y vinos, práctica muy generalizada industrialmente, destruye, en gran medida, la tiamina, y la pasterización contribuye también a su pérdida y a la de riboflavina.

CUADRO 7.4. Contenidos medios en vitaminas de mostos y vinos[1].

	Mostos	Vinos blancos	Vinos tintos
Tiamina(B_1), µg/l	333	10	7,5
Riboflavina(B_2), µg/l	21	32	177
Piridoxina(B_6), µg/l	420	440	470
Cobalamina(B_{12}), µg/l	0,05	0,07	0,06
Ácido pantoténico, µg/l	820	810	980
Ácido nicotínico, µg/l	3.260	1.570	1.890
Biotina, µg/l	2,6	2,0	2,1
Colina, mg/l	—	21	2
Mesoinositol, mg/l	500	497	334

[1] Según Peynaud y Lafourcade.

7.3.4. Elementos minerales en la uva

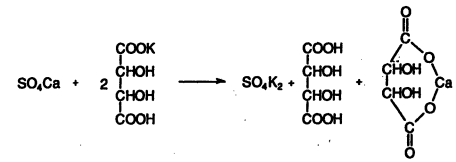
Las cenizas del mosto de uva oscilan entre 3 y 4 g por litro. Estos constituyentes inorgánicos tienen una considerable importancia bioquímica, tecnológica y fisiológica. Muchos son necesarios para la fermentación alcohólica, algunos intervienen en los procesos de oxirreducción de los zumos y vinos, otros afectan a la claridad y al sabor de estos productos y gran parte de ellos tienen un significado importante en la alimentación humana.

Para que el proceso de fermentación alcohólica se desarrolle normalmente, es necesaria la presencia, en el mosto, de potasio, cinc, cobalto, hierro, calcio y cobre.

Es importante la abundancia de potasio en el zumo de uva, lo que es un factor nutritivo favorable respecto a las afecciones cardiovasculares.

El cobre y el hierro catalizan las reacciones de oxirreducción y dan lugar a problemas de sabor y a enturbiamientos, que se denominan quiebras metálicas. Estas quiebras se producen por formación de complejos de Fe^{3+} y Cu^{2+} con taninos y proteínas.

Los más importantes aniones son los fosfatos y los sulfatos. El enyesado o adición de sulfato cálcico a las uvas estrujadas, es una práctica enológica, utilizada principalmente en Jerez, para disminuir el pH del mosto y para facilitar su extracción por prensado. Actúa sobre el bitartrato potásico, dando ácido tartárico libre, sulfato potásico y tartrato cálcico insoluble. Los cambios que tienen lugar responden a la siguiente reacción:

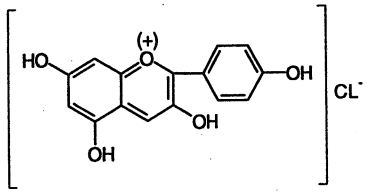


Con este tratamiento aumenta el contenido en sulfatos de los vinos. También la oxidación del sulfuroso, añadido como conservador, los aumenta.

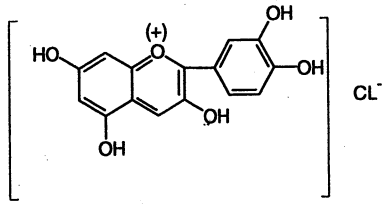
7.3.5. Los colorantes de la uva

Durante la maduración, la clorofila de la piel va desapareciendo; en las uvas blancas maduras el color dorado se debe a carotenoides y en las uvas tintas el color violáceo oscuro se debe a antocianos, y también el de los zumos y vinos tintos. En la tecnología de éstos, la química de los antocianos tiene la máxima importancia.

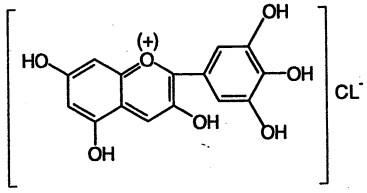
Los antocianos de las uvas tintas son glucósidos de las cinco antocianidinas siguientes: cianidina, delfinidina, malvidina, peonidina y petunidina (ver Figura 8.6, página 319). La pelargonidina suele aparecer en algunas frutas, pero no en la uva. Están en forma de monoglucósidos y diglucósidos en las posiciones 3 ó 3 y 5.



Cloruro de pelargonidina
(Cloruro de 3,5,7,4'-tetrahidroxiflavilio)



Cloruro de cianidina
(Cloruro de 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavilio)



Cloruro de delfinidina
(Cloruro de 3,5,7,3',4',5'-hexahidroxiflavilio)

La tonalidad e intensidad del color de la uva y de sus derivados, vienen determinadas, fundamentalmente, por el tipo y concentración de los componentes antociánicos que son característicos de cada variedad. El color de estos compuestos depende de su estructura molecular y del pH del medio. Diferentes productos pueden contener los mismos antocianos y, sin embargo, exhibir coloraciones diferentes.

Los antocianos se comportan como verdaderos indicadores de pH, siendo su color rojo, a bajos niveles de pH, y su estructura la representada por 1 (Figura 7.2).

Al elevar el pH, el color de las antocianidinas se atenúa, cambiando su estructura electrónica, pasando primero por la forma II y, luego, a niveles de pH más altos próximos a la neutralidad, aparece una tonalidad azul-violeta debida a la formación de la estructura quinoidea III. Por último, bajo condiciones de pH muy elevadas, se destruyen las antonicianidinas de forma irreversible, por escisión del anillo central y oxidación. Los zumos y vinos tienen un pH relativamente bajo, por lo que sus antocianos están en forma catiónica y tienen un color rojizo.

Los antocianos son más estables en los zumos con bajo pH.

El anhídrido sulfuroso tiene una acción decolorante sobre los pigmentos de las uvas tintas, al adicionarse los iones de bisulfito a los antocianos (Figura 7.3). Las dos formas sulfónicas son incoloras. Normalmente, esta decoloración es de efecto reversible; al desulfitar un zumo conservado con SO_2, se recupera el color.

El efecto de la concentración de SO_2 sobre el color de un zumo tinto, se pone de manifiesto en las curvas de absorción de la Figura 7.4.

El color de los antocianos también se modifica por la formación de complejos con taninos, flavonoides y polisacáridos.

La formación de quelatos y sales metálicas tiene efectos análogos. El hierro y el aluminio forman complejos de color azul con los antocianos que poseen dos grupos –OH en posición orto. Por este motivo, valores superiores a los normales, del contenido en iones metálicos, especialmente de hierro, afectan de forma importante al color de los mostos y vinos tintos. El enturbiamiento, o quiebra férrica de éstos es consecuencia de la formación de complejos insolubles de hierro.

Los antocianos son inestables. Según las condiciones del medio, pueden escindirse, reaccionar con diferentes compuestos que les acompañan en los zumos y vinos y formar agrupaciones moleculares o polímeros que, por su gran tamaño, adquieren propiedades coloidales y

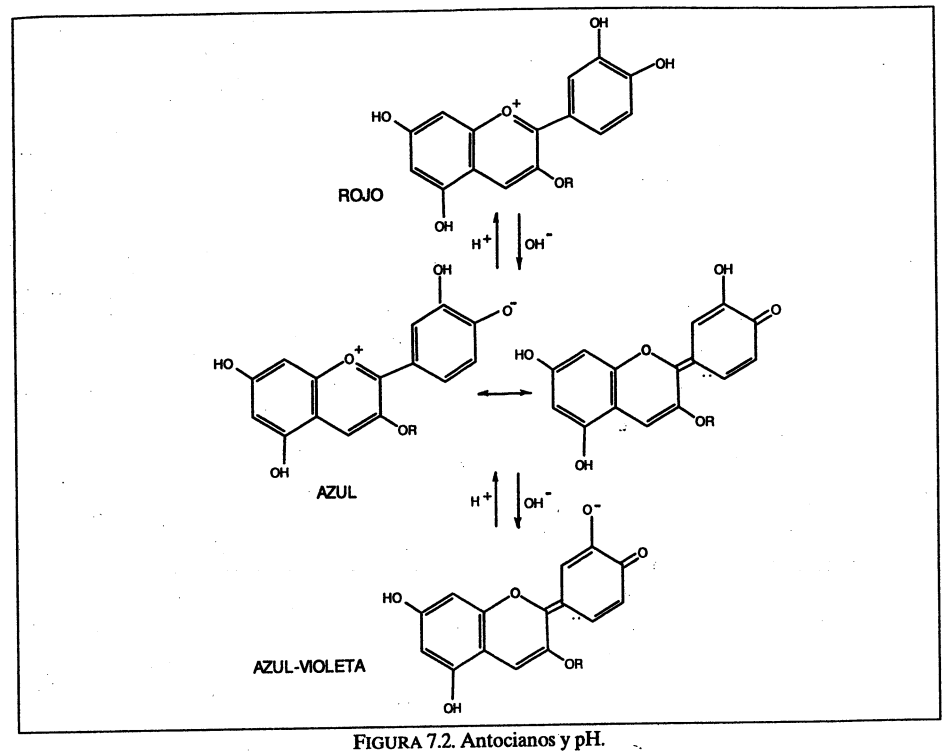


FIGURA 7.2. Antocianos y pH.

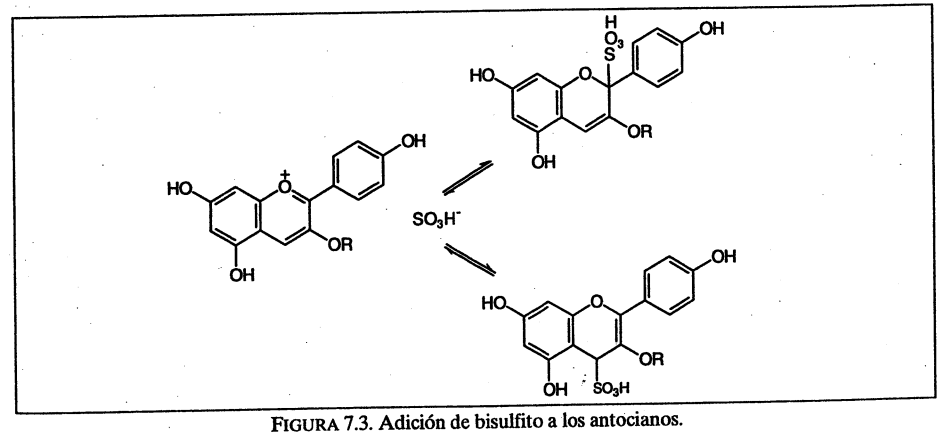


FIGURA 7.3. Adición de bisulfito a los antocianos.

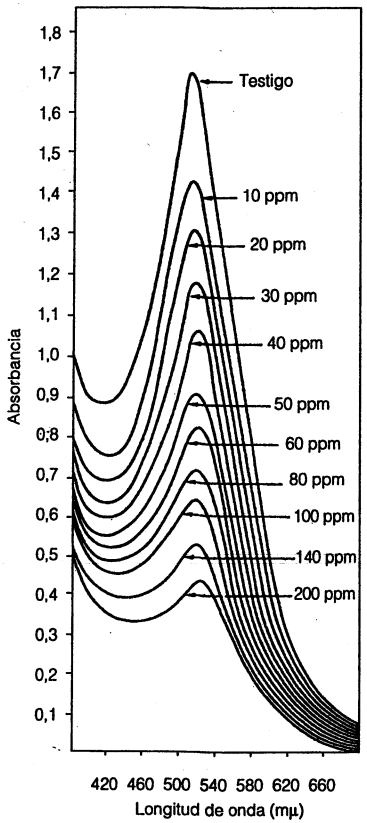


FIGURA 7.4. Efecto de la concentración de SO_2 (ppm) sobre el color del zumo de uva tinta (Bobal).

evolucionan hasta la insolubilización. Así se explica la pérdida de brillo, de la intensidad de color, de la transparencia y, en definitiva, la aparición de sedimentos de color pardo-oscuro, en los zumos y vinos tintos, por efecto de un prolongado almacenamiento.

Los mecanismos de la degradación de los antocianos son muy complejos y no son bien conocidos; se produce una progresiva hidrólisis de los glucósidos, formándose las agluconas (antocianidinas) (que, como se ha indicado, son más inestables) y, posiblemente, la condensación con taninos.

La velocidad de degradación de los antocianos aumenta al elevar la temperatura; la disminución del pH, dentro de los límites normales de un zumo de fruta, tiene un efecto estabilizante.

El oxígeno es una de las causas más importantes de la destrucción de antocianos en los zumos y vinos tintos. Por ello, es aconsejable almacenar estos productos en atmósfera inerte (nitrógeno o carbónico) y reducir a un mínimo el espacio de cabeza en los envases.

Como ya se ha indicado, la presencia de iones metálicos da lugar a cambios de color en los antocianos, por formación de complejos metálicos.

Las radiaciones luminosas aceleran el proceso degradativo de los colorantes antocianos. Por este motivo, se aconseja envasar los zumos y vinos tintos en botellas de vidrio oscuro.

Por último, el anhídrido sulfuroso que, como se ha indicado, tiene una acción decolorante reversible sobre los pigmentos de las uvas tintas, ejerce también un efecto protector sobre los mismos, a los niveles normales en los zumos y vinos. Este efecto protector se atribuye a que el grupo sulfónico del compuesto de adición causa una desactivación del enlace aglucón-azúcar y evita su hidrólisis; precisamente, esta hidrólisis se considera que es la primera reacción en el mecanismo de degradación de los antocianos, dada la mayor inestabilidad del aglucón (antocianidina).

Los antocianos de la uva, junto con las catequinas y otros compuestos fenólicos, son antioxidantes, captan los peróxidos celulares, retrasan el envejecimiento celular e inhiben la oxidación de las lipoproteínas LDL plasmáticas y de las membranas.

• *Antocianos de híbridos y sus problemas.* Las especies más importantes de uva son la Vitis rupestris, Vitis riparia y Vitis vinifera. Las dos primeras también se denominan americanas, por su origen; la vinífera es la tradicionalmente cultivada en Europa. Las cepas de vinífera producen uva utilizable para zumo, vino o consumo directo, pero es afectada por la filoxera. En cambio, las americanas resisten a la filoxera. De aquí surgió la obtención de híbridos, por cruce de vides americanas y europeas, que resisten la filoxera y dan uvas de calidad. Los denominados híbridos productores directos (HPD) son plantas híbridas establecidas directamente en el terreno, sin practicar injerto alguno.

Los HPD más cultivados en España, sobre todo en las provincias de Castellón y Zamora, son de variedades tintas que dan buenos rendimientos, soportan condiciones de cultivo adversas y dan vinos de intenso color, por lo que se han utilizado para intensificar el de otros.

Frente a las ventajas señaladas, los HPD plantean importantes problemas: por una parte, sus vinos pierden calidad en el almacenamiento, adquiriendo características organolépticas deficientes y, por otra, se les atribuyen propiedades tóxicas, como consecuencia de las investigaciones realizadas por Breider sobre algunos híbridos cultivados en Alemania. En España, sin embargo, exhaustivas investigaciones realizadas con los HPD. Edo y Señorito, cultivados en el Maestrazgo de Castellón, en comparación con la variedad de Bobal (V. vinifera), han conducido a la conclusión de que no hay razones para asegurar que los vinos ni los zumos de los referidos híbridos sean tóxicos. En cualquier caso, por unas razones o por otras, la actitud generalizada, en diferentes países, no es favorable para los HPD, limitando sus plantaciones e incluso prohibiendo la comercialización de sus vinos. En España, la situación legal está definida en el Estatuto de la Viña, del Vino y de los Alcoholes, en el que las cepas de HPD quedan claramente fuera de la ley, prohibiendo nuevas plantaciones, fomentando el arranque de las ya existentes y declarando como no aptos para el consumo los productos derivados de sus frutos. Esta situación ha planteado la necesidad de disponer de técnicas analíticas, para diferenciar los zumos y vinos de HPD de los de variedades viníferas. Los grandes progresos alcanzados últimamente en el conocimiento de los antocianos de la uva, han permitido establecer métodos analíticos basados en las siguientes observaciones:

- La presencia de antocianos diglucósidos es una característica específica de las especies americanas V. riparia y V. rupestris, que son las cepas utilizadas en las hibridaciones.
- En las diferentes variedades de V. vinifera no se encuentran antocianos diglucósidos.
- El cruce entre una cepa americana y una vinífera da lugar a una población de híbridos F1, que posee diglucósidos además de monoglucósidos.

Los métodos analíticos desarrollados están basados en la separación de los antocianos diglucósidos de los monoglucósidos. Con tal fin se utiliza la cromatografía sobre papel o la cromatografía en capa fina, que es más sensible. Como soporte, se han utilizado la celulosa y el silicagel.

En cualquier caso, la diferenciación de los antocianos mono- y diglucósidos se basa en la fluorescencia característica que presentan estos últimos al exponerlos a la luz ultravioleta. También se utiliza el método de Dorier y Verelle, que permite detectar (en los cromatogramas) los antocianos diglucósidos, con gran sensibilidad, mediante una reacción con nitrito sódico, que provoca la apertura del heterociclo del antociano y la aparición de una fluorescencia verde intensa, en medio amoniacal, bajo la acción de la luz ultravioleta. Mediante esta técnica, se ha demostrado la presencia de pigmentos diglucósidos en las variedades Edo y Señorito (HDP).

En un nuevo cruce de V. vinifera con un híbrido F1 puede presentarse el carácter recesivo, de acuerdo con las leyes hereditarias, y obtenerse una nueva población de híbridos, F2, con ausencia de pigmentos diglucósidos. Algunas cepas, cultivadas en determinadas regiones, son de este tipo pero la mayoría de los híbridos produc-

tores directos cultivados presentan antocianos diglucósidos en su materia colorante. En cualquier caso, debe concluirse que la presencia de diglucósidos es prueba evidente de la naturaleza híbrida, pero su ausencia no basta para afirmar que un zumo o vino procede de uvas de V. vinifera.

• *Valoración de antocianos y medida del color.* En la práctica, es interesante la determinación directa del color, por medidas espectrofotométricas. Suelen realizarse dos medidas de densidad óptica (DO) a 420 nm y a 520 nm, que corresponden al mínimo y al máximo de absorción, respectivamente (Figura 7.4).

La medida a 420 nm refleja la intensidad del color amarillo y la correspondiente a 520 nm la del color rojo característico. Por ello, como índice representativo de la intensidad de color, suele considerarse la suma de las referidas densidades ópticas, y como índice de la tonalidad la relación de las mismas. Por otra parte, el cociente DO 520/DO 420, ha sido también considerado como medida de conservación de color. Los datos del Cuadro 7.5 del zumo de uva Bobal, durante el almacenamiento, muestran claramente estos conceptos.

7.3.6. Otros componentes fenólicos

a) Flavonoles. En la piel de las uvas tintas y blancas se han encontrado flavonoides que responden a la fórmula general de la Figura 7.5.

Los compuestos encontrados corresponden a las siguientes sustituciones:

Kempferol: R=R'=H
Quercetina: R=OH, R'=H
Miricetina: R=R'=OH

Estos pigmentos son amarillos y se encuentran como monoglucósidos.

CUADRO 7.5. Pérdida de color, en el zumo de uva Bobal conservado a temperatura ambiente (20 °C), por almacenamiento estéril.

Tiempo de almacenamiento (meses)	Zumo	Medidas de color (absorbancias)		
		420 nm	520 nm	Coeficiente de color[2]
0	testigo	0,620	1,380	2,225
	estéril	0,630	1,230	1,952
2	testigo	0,621	1,369	2,204
	estéril	0,630	1,839	1,332
4	testigo	0,630	1,412	2,241
	estéril	0,705	0,778	1,103
6	testigo	0,620	1,376	2,219
	estéril	0,709	0,680	0,959
8	testigo	0,610	1,366	2,239
	estéril	0,755	0,705	0,934
12	testigo	0,630	1,341	2,218
	estéril	0,711	0,641	0,901

[1] El zumo testigo se conserva congelado (-18 °C). El estéril se ha tratado térmicamente a 115 °C durante 6 seg y enfriado rápidamente a temperatura ambiente
[2] Cociente entre absorbancias a 520 y 420 nm.

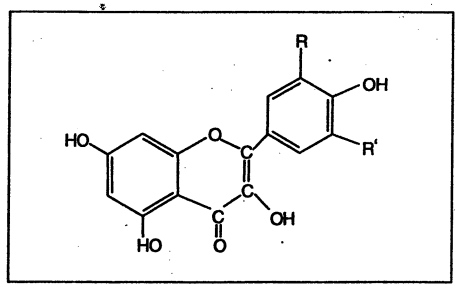


FIGURA 7.5. Estructura general de los flavonoles de la uva.

b) Taninos. Los taninos de la uva son catequinas y, sobre todo, leucoantocianidinas (Figura 7.6).

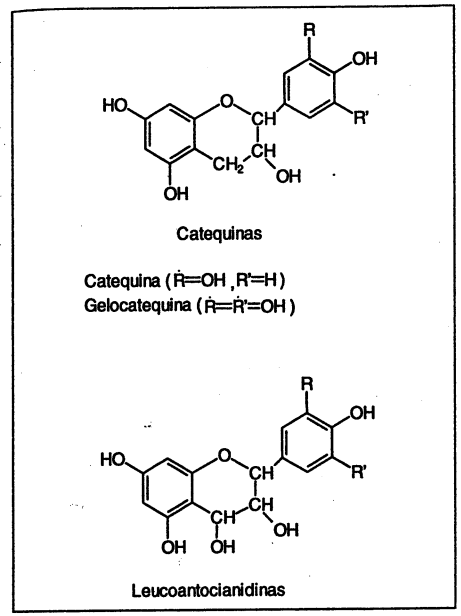


FIGURA 7.6. Tanoidez de la uva.

Las leucoantocianidinas monómeras, así como sus formas polimerizadas, se transforman en las correspondientes antocianidinas, de color rojo, por calentamiento en medio ácido (Figura 7.7). En esta propiedad se basa la valoración analítica de los leucoantocianos.

Tanto las catequinas como los leucoantocianos se polimerizan dando precipitados pardos oscuros.

La astringencia característica de los taninos se debe a la pérdida de propiedades lubricantes de la saliva, al precipitar con los taninos las proteínas y glicoproteínas que contiene. Por el mismo motivo, los taninos inhiben la acción de las enzimas.

Los taninos tienen carácter reductor, actuando como antioxidantes y protegiendo los vinos tintos. Por sus grupos hidroxilo en posición orto, dan combinaciones con el hierro y participan, junto con los antocianos, en la quiebra férrica.

c) Ácidos fenólicos. En la uva y en el vino, existen varios hidroxiácidos en C_6–C_1 y C_6–C_3, que responden a las fórmulas generales de la Figura 7.8.

Estos ácidos fenólicos abundan mucho más en los vinos tintos que en los blancos, por las mismas razones señaladas en el caso de los taninos, alcanzando valores globales que pueden llegar hasta los 100-200 mg por litro en los primeros, mientras que en los segundos difícilmente rebasan los 5-10 mg por litro; tienen propiedades antisépticas y antioxidantes.

Las propiedades antioxidantes de los antocianos, flavonoides y ácidos fenólicos, tienen interés por la evidencia creciente de que los peróxidos metabólicos o ingeridos contribuyen al

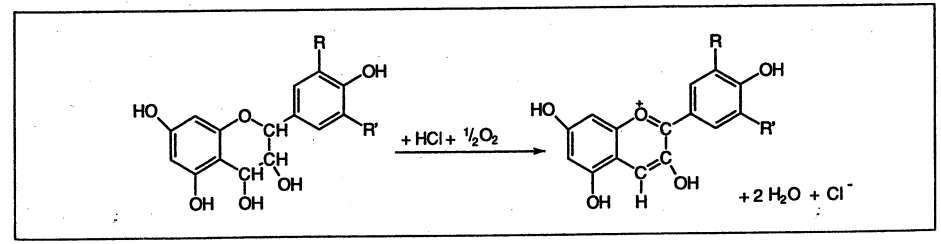


FIGURA 7.7. Transformación de leucoantocianidina en antocianidina coloreada.

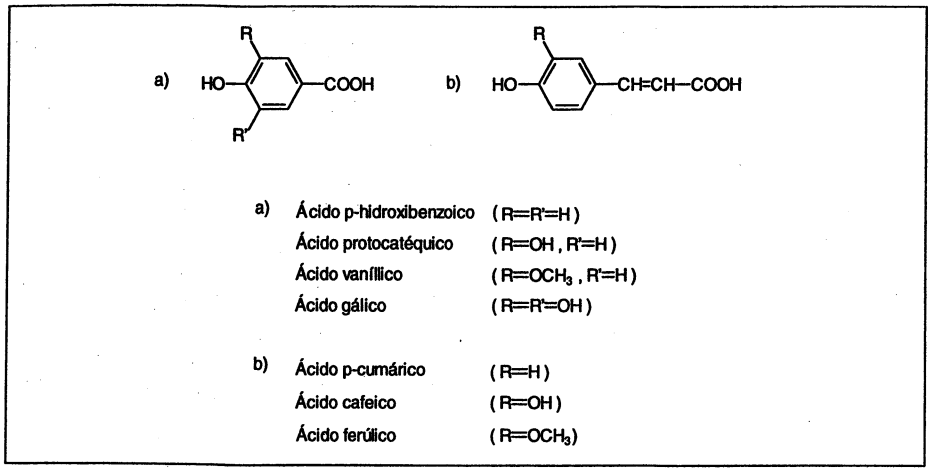


FIGURA 7.8. Ácidos fenolicos de la uva.

envejecimiento celular y al desarrollo de diversos síndromes patológicos.

Otras alteraciones del color de los zumos blancos y tintos son las reacciones de pardeamiento enzimático y químico.

El pardeamiento enzimático es de naturaleza oxidativa y se debe principalmente a la acción de las polifenoloxidasas, en presencia de oxígeno, sobre compuestos de naturaleza fenólica (apartado 8.4.1, página 334). Este fenómeno se presenta especialmente durante la manipulación del mosto, cuando se expone a la acción del aire durante un tiempo excesivamente prolongado.

La incorporación de un agente reductor, a la uva estrujada, puede evitar este pardeamiento. Se han ensayado, con tal fin, la vitamina C a dosis del orden del 1% o el sulfuroso (50-100 mg/litro). Los zumos así obtenidos tienen un color más pálido, pero su sabor y aroma se han calificado como "crudos" o "herbáceos".

La acción enzimática puede inhibirse, también, por inactivación térmica. Los vinos elaborados con mostos calentados a 85 °C, durante 15-20 segundos, no sufren pardeamiento enzimático.

El pardeamiento químico se debe a reacciones complejas entre diferentes compuestos, pero principalmente se atribuye a la reacción entre aminoácidos y hexosas, denominada reacción de Maillard (apartado 8.4.2, página 335). Otros compuestos con función carbonilo intervienen también en los pardeamientos de naturaleza química. Tal es el caso del hidroximetil-furfural, que se forma a partir de hexosas, lentamente, durante el almacenamiento o, rápidamente, al calentar los zumos y vinos. Los productos finales de tales reacciones son complejos polímeros de naturaleza melanoidea. En cualquier caso, la formación de dichos compuestos resulta favorecida por la temperatura, por el tiempo de exposición a la misma y por la concentración de los componentes reaccionantes. Así se explica, por ejemplo, que el zumo de uva concentrado pardea más rápidamente que el de concentración normal y que, a bajas temperaturas, los zumos y los vinos mantienen prácticamente invariable su color.

Estas alteraciones van acompañadas, en algunos casos, de enturbiamientos y precipitaciones.

Enturbiamiento enzimático. Si la actividad polifenolixidásica, por la presencia de uvas enmohecidas, es muy intensa, puede producirse, además del pardeamiento, un enturbiamiento característico, denominado quiebra oxidásica, debido a la insolubilidad de los polímeros melanoides formados.

Quiebras metálicas. Los enturbiamientos debidos a los iones metálicos se denominan quiebras metálicas, siendo las más importantes la férrica y la cúprica.

La quiebra férrica presenta dos formas, según la naturaleza del compuesto formado: La denominada quiebra blanca de fosfato férrico y la quiebra azul, debida a tanato férrico; contenidos en hierro inferiores a 5-8 mg/litro, no suelen producir quiebras y la oxidación a la forma férrica favorece los enturbiamientos; por el contrario, su secuestro con ácido tartárico o cítrico los evita.

Las quiebras metálicas pueden evitarse eliminando el exceso de hierro y cobre, en los zumos y vinos. El método más efectivo, para reducir el contenido de hierro, es el tratamiento con ferrocianuro potásico, que precipita el hierro en forma de ferrocianuro y también el cobre. Esta práctica está sujeta a severas regulaciones legales, para evitar un exceso de ferrocianuro en los vinos tratados, dada la toxicidad de este compuesto.

El fitato y el ácido fítico se han recomendado, también, para eliminar el hierro y el cobre. El ácido fítico (apartado 3.4.2, página 82), que puede obtenerse por descalcificación de la sal cálcica con una resina de intercambio catiónico, tiene la ventaja de que no aporta iones calcio, evitando otras precipitaciones. Estos productos resultan muy eficaces para eliminar el hierro, pero su utilidad en el caso del cobre es menor.

7.3.7. Compuestos nitrogenados de la uva

Los compuestos nitrogenados se encuentran, en la uva, en proporciones relativamente bajas, del orden de 0,5 al 1%, expresados como proteínas, pero tienen una significación destacada, tanto en los zumos como en los vinos. Son necesarios para el crecimiento de las levaduras y la fermentación alcohólica, y desempeñan un papel importante en los tratamientos de clarificación y en los problemas de enturbiamiento, durante la conservación de estos productos.

Las proteínas contribuyen al efecto tampón de los zumos y vinos. Su punto isoeléctrico oscila entre 3,3 y 4,0, que es un intervalo de pH normal. Esto explica que precipiten con facilidad, dando lugar a enturbiamientos y sedimentos, especialmente molestos en los productos embotellados.

También hay aminoácidos libres (20% del N total), sobre todo prolina, treonina, ácido glutámico y arginina y pequeñas cantidades de NH_3 (del orden de 100 mg/l de zumo).

7.3.8. Los lípidos de la uva

En la piel existe una capa cérea, formada por ésteres de ácidos grasos largos (hasta 30 carbonos) y alcoholes largos y por estos últimos no esterificados (apartado 7.2, página 278).

Pero la mayor parte de los lípidos de la uva están en las semillas, que contienen del 14 al 20% de aceite.

El aceite de semillas es muy insaturado, con un índice de iodo de 120-130. Su composición se ve en el Cuadro 7.6.

Este aceite se oxida con gran facilidad y es semisecante. Se obtiene de las semillas secas por presión o extracción con hexano (apartado 5.7, página 184).

CUADRO 7.6. Ácidos grasos del aceite de pepita de uva*.

Ácidos saturados	10-14
Ácido oleico	15-25
Ácido linoleico	60-70
Ácido linolénico	2-3

*% del total de ácidos grasos

La semilla se recupera de la masa de hollejos que queda después de extraer el mosto, por tamizado. Los hollejos representan un 12% del peso de la uva y tienen un 20-25% de semillas.

Para obtener un aceite de buena calidad, conviene separar pronto las semillas del hollejo y secarlas. De esta forma se evita su enmohecimiento y se conservan bien hasta el momento de extraer el aceite. En estas condiciones, el aceite suele tener un contenido en ácidos grasos que no rebasa el 1%. Por el contrario, si los hollejos se dejan enmohecer antes de separar las pepitas, la acidez del aceite puede aumentar hasta valores superiores al 30%, por acción enzimática. Además, se evita el crecimiento de hongos, como el Aspergillus flavus, productores de micotoxinas (apartado 5.6.2, página 183).

El aceite de pepitas de uva se consume en pequeña proporción como aceite comestible pero sobre todo para pinturas, mezclado con aceite de linaza (apartado 5.5.1, página 178).

7.3.9. Los aromas de la uva

Los componentes volátiles formados en el proceso de maduración de la uva, son los responsables del aroma de ésta. Se encuentran en la pulpa y, sobre todo, en la piel. Estos componentes pasan a formar parte de la fracción aromática del zumo, con ligeras modificaciones ocasionadas por el proceso de elaboración.

Con el desarrollo de la cromatografía gas-líquido acoplada a la espectometría de masas, el número de componentes identificados en los zumos y vinos es de varios centenares. En el Cuadro 7.7 se da una relación de algunos componentes volátiles, cuya presencia ha sido señalada en el zumo de uva y en el vino.

Existen sustancias que, en pequeñísima proporción, influyen de forma muy destacada, aportando notas características que definen un determinado aroma. Por otra parte, la interacción entre componentes modula su contribución al aroma global. Así, por ejemplo, en la uva Moscatel existe una correlación entre la in-

CUADRO 7.7. Componentes aromáticos cuya presencia ha sido señalada en el zumo de uva y en el vino. I. Datos recogidos de la bibliografía, de variedades distintas; II. Moscatel; III. Airen; IV. Bobal (IATA).

Alcoholes	Zumo				Vino
	I	II	III	IV	
Metanol	X	X	X	X	X
Etanol	X	X	X	X	X
1-Propanol	X				X
2-Propanol					X
2-Metil-1-propanol	X				X
1-Butanol	X				X
2-Butanol					X
3-Metil-1-butanol	X				X
2-Metil-1-butanol	X				X
1-Pentanol	X	X	X	X	X
2-Pentanol		X	X		X
Iso-pentanol		X	X		
1-Hexanol	X	X	X	X	X
2-Hexanol		X	X	X	X
Iso-hexanol		X	X	X	
1-Heptanol	X				X
2-Heptanol		X	X	X	X
Iso-heptanol		X	X	X	
1-Octanol	X				
2-Octanol	X	X	X	X	X
1-Nonanol		X	X	X	X
2-Nonanol					X
1-Decanol	X				X
2-Decanol					X
1-Undecanol	X				X
2-Dodecanol					X
3-cis-hexeno-1-ol	X				
2-fenil-etanol	X				X

Aldehídos	Zumo				Vino
	I	II	III	IV	
Etanal	X	X	X	X	X
Propanal	X				X
2-Metil-propanal					X
Butanal	X				X
2-Metil-butanal					X
Pentanal	X	X	X	X	
Hexenal	X	X	X	X	
Heptanal	X	X		X	X
Octanal		X	X	X	X
Nonanal		X	X	X	X
Decanal	X		X		X
Undecanal		X	X	X	
2-Metil-Hexanal	X	X	X	X	
Benzaldehído		X	X	X	

Cetonas	Zumo				Vino
	I	II	III	IV	
Acetona	X	X	X	X	X
2-Butanona	X	X	X	X	X
2-Pentanona	X			X	X
2-Hexanona	X				X
2-Heptanona					X
2-Octanona		X	X	X	
2-nonanona		X	X	X	
Acetoína					X
Diacetilo					X
Metil-isobutil cetona		X	X	X	

Ácidos grasos y ésteres	Zumo				Vino
	I	II	III	IV	
Ácido fórmico	X				X
Ácido acético	X				X
Ácido propiónico	X				X
Ácido butírico	X				X
Ácido valeriánico	X				X
Ácido caproico	X				X
Ácido enántico	X				X
Ácido caprílico	X				X
Ácido pelargónico	X				X

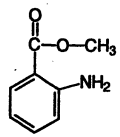
Compuestos diversos	Zumo				Vino
	I	II	III	IV	
Geraniol	X	X	X	X	X
Terpineol	X				
Limoneno	X	X	X	X	X
Linalool	X	X	X	X	X
Alfa-ionona	X				X
Beta-ionona	X				
Citral	X				X
Alfa-terpineol					X
Furfural					X
Vainillina					X
Aldehído cinámico					X
Aldehído benzoico					X
Antranilato de metilo	X	X	X	X	
Benzoato de etilo		X	X	X	
Cinamato de etilo					X
Salicilato de metilo		X	X	X	
Lactato de etilo					X
Succinato de dimetilo		X	X	X	
Tirosol#					X
m-Cresol					X
4-Etil-fenol					X
4-Vinil-fenol					X
4-Etil-guayacol					X
Xileno		X	X	X	
Alfa-felandreno		X	X		
Gamma-terpineno		X	X	X	
Tolueno				X	

p. hidroxifeniletanol

Ácidos grasos y ésteres	Zumo				Vino
	I	II	III	IV	
Ácido cáprico	X				X
Ácido láurico	X				X
Ácido mirístico					X
Formiato de etilo	X				X
Formiato de amilo				X	
Formiato de butilo		X	X	X	
Formiato de isoamilo		X	X	X	
Fromiato de hexilo		X	X	X	
Acetato de metilo	X				X
Acetato de etilo	X				X
Acetato de n-propilo	X				
Acetato de isopropilo		X	X	X	X
Acetato de n-butilo	X	X	X	X	X
Acetato de isobutilo	X				X
Acetato de n-amilo	X		X	X	X
Acetato de isoamilo	X				X
Acetato de n-hexilo	X				X
Acetato de n-heptilo	X				X
Acetato de n-octilo	X				
Acetato de 2-fenil etilo					X
Acetato de linalilo		X	X	X	
Propionato de etilo	X				X
Propionato de n-propilo	X				X
Propionato de isobutilo					X
Propionato de n-amilo	X				
Propionato de isoamilo	X				X
Propionato de linalilo		X	X	X	
Butirato de etilo	X	X	X		
Butirato de isopropilo					X
Butirato de n-butilo	X				
Butirato de n-amilo	X				
Butirato de isoamilo					X
Valerianato de metilo		X	X	X	
Valerianato de etilo	X				X
Isovalerianato de etilo					X
Caproato de metilo		X	X	X	
Caproato de etilo		X	X	X	
Caproato de isobutilo					X
Caproato de isoamilo					X
Enantato de etilo		X	X	X	X
Enantato de n-hexilo	X				
Caprilato de etilo	X				X
Caprilato de isobutilo					X
Caprilato de isoamilo					X
Caprilato de n-hexilo	X				
Pelargonato de etilo					X
Caprato de etilo	X				X
Caprato de isoamilo					X
Undecanoato de etilo					X
Laurato de etilo					X
Laurato de isoamilo					X
Miristato de etilo					X

tensidad de su aroma típico y el contenido en linalool; sin embargo el olor de este componente, por separado, no recuerda al moscatel, pero se acerca más cuando va unido a los aldehídos hexanal y trans-2-hexenal, que son responsables del característico olor a fruta verde.

El antranilato de metilo es otro componente específico de los aromas de uva.



En los zumos, interesa conservar las características del producto recién obtenido, el carácter fresco y afrutado de su sabor y aroma y el color. La conservación a bajas temperaturas, especialmente la congelación, permite mantener dichas características, durante un tiempo prolongado, pero es un método caro.

El zumo de uva se comercializa, principalmente, en forma de producto embotellado estéril (pasterizado) o en forma de concentrado congelado con aromas reincorporados.

La pérdida de aceptación suele ir acompañada de formación de hidroximetil furfural, de pardeamiento y de modificaciones cualitativas y cuantitativas del espectro aromático.

Existe una correlación entre el desarrollo de sabores y aromas extraños y la formación de hidroximetilfurfural, tanto en el zumo de uva como en los de otras frutas. La proporción de este compuesto se considera como un índice de la historia térmica que ha experimentado un zumo, tanto por efecto de tratamientos térmicos (pasterización y evaporación) como de la temperatura y tiempo de almacenamiento. Los sabores y aromas extraños, desarrollados en tales condiciones, no son necesariamente debidos al referido compuesto, pero la formación es simultánea. En resumen, la determinación de HMF constituye un buen índice del deterioro de los zumos por efecto de las condiciones tiempo-temperatura.

Cuando el contenido en HMF es superior a 2 mg/litro, puede sospecharse que el zumo ha sufrido un tratamiento térmico abusivo y si posee más de 10 mg/litro puede decirse que ha sido preparado a partir de concentrados o que ha experimentado un almacenamiento prolongado, a temperatura ambiente elevada. La determinación de HMF también se ha utilizado para comprobar si un zumo de uva ha sido desulfitado, ya que la eliminación de sulfuroso suele realizarse por tratamiento con vapor de agua a temperaturas del orden de 70-100 °C. La formación de HMF también va acompañada de un aumento del color de los zumos.

Hay técnicas analíticas muy sensibles para su determinación (< 1 mg/litro). Uno de los métodos utilizados es el de Koch y Klessat, basado en la formación de un compuesto coloreado del HMF con la p-toluidina, en presencia del ácido barbitúrico. La medida de la absorbancia a 550 nm permite deducir la concentración de HMF.

La medida del color también constituye un buen índice de alteración de un zumo o un vino. Por lo general, basta con medir la absorbancia a 390 nm, en los productos obtenidos de uvas blancas. En el caso de los zumos y vinos tintos, se determina la relación de las densidades ópticas a 520 nm y 420 nm (apartado 7.3.5, página 283).

7.4. El proceso de fabricación de zumo natural de uva

El proceso comienza con la trituración y prensado de la uva (Figura 7.9) que hace fluir el zumo, dejando el hollejo con pieles, raspas y pepitas, como residuo. El prensado es diferente según se deseen zumos blancos o tintos.

Puesto que la vendimia suministra grandes cantidades de uva en un periodo muy corto, el zumo obtenido no se puede envasar inmediatamente y hay que prever un largo periodo de almacenamiento, para ir terminando su elaboración a la medida de las necesidades comerciales. Para esta fase de almacenamiento se dispone de varias técnicas eficaces. La pasterización previa del zumo es importante en todas ellas. En alguna se separan los aromas antes de los tratamientos de conservación.

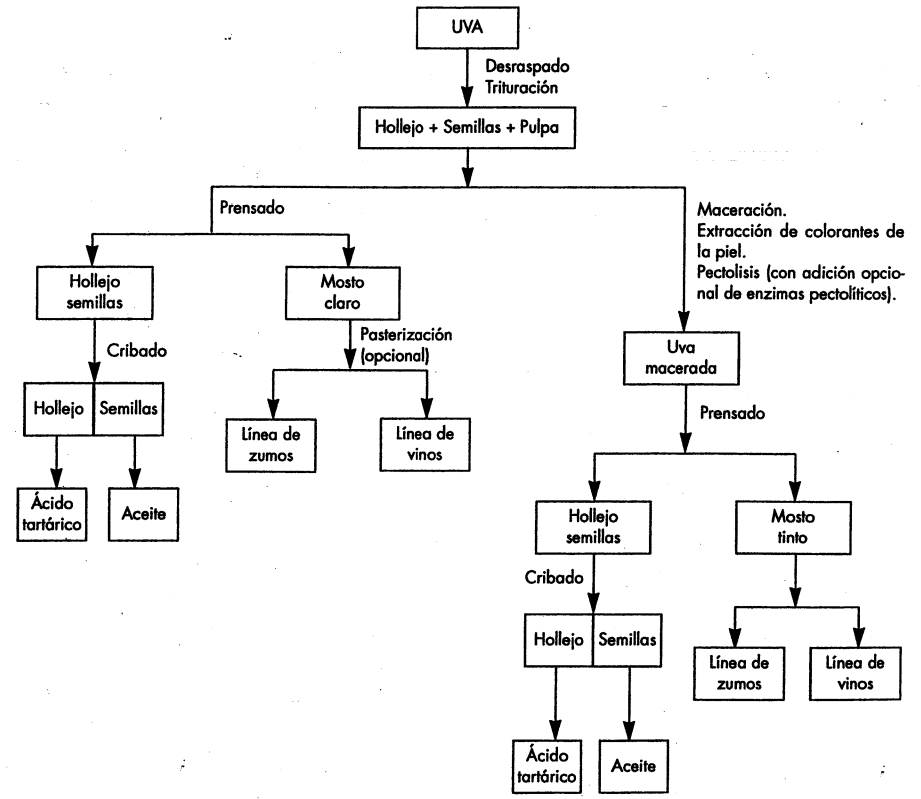
Al fin del periodo de almacenamiento, el zumo se reconstituye al estado inicial y se filtra, para darle transparencia y brillantez.

Finalmente se envasa y esteriliza o se usa la técnica del envasado estéril.

7.4.1. Trituración y prensado

El prensado de la uva da mayor rendimiento en zumo cuanto más degradadas están las pectinas; éstas absorben mucho líquido y merman el rendimiento. Para aumentarlo se añaden, a la masa triturada, enzimas pectolíticas

ESQUEMA 7.2. Productos industriales del mosto de uva.



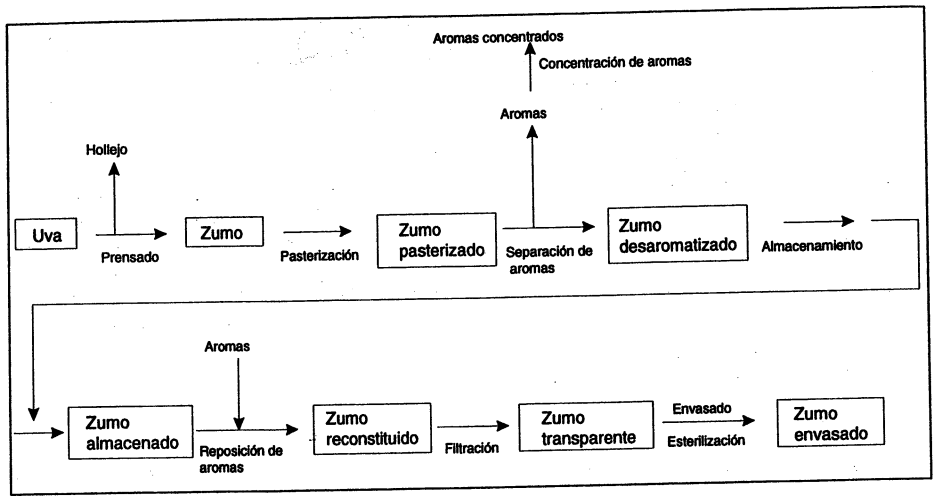


FIGURA 7.9. Esquema del proceso de preparación del zumo de uva.

comerciales que se dejan actuar durante la maceración.

La fase de trituración y prensado es decisiva en la obtención de zumos tintos, puesto que en ella se extraen los antocianos de la piel que pasan al zumo; en la extracción influyen el tiempo y la temperatura de maceración. Para obtener colores intensos se utiliza la maceración en caliente.

En la Figura 7.10 se ve el efecto del tiempo de maceración sobre el color.

Por lo general, las condiciones que favorecen la extracción de pigmentos facilitan también la extracción de otros componentes, como azúcares, pectinas, ácidos, sales, taninos, etc. El efecto sobre los taninos es de particular significación por su gran influencia sobre la aceptación gustativa de los zumos y vinos; en ellos se desea un intenso color, aunque no excesivo, y una astringencia (taninos) moderada, por lo que es necesario aplicar las condiciones óptimas de extracción, en cada caso.

El efecto diferencial de la extracción en caliente, sobre el color y los taninos, queda bien reflejada en la Figura 7.11. Organolépticamente, los zumos de mayor grado de aceptación obtenidos en este estudio, son los preparados por maceración en caliente a 65 °C durante quince minutos, por escaldado de las uvas con agua a 95 °C durante dos minutos, o por maceración a temperatura ambiente durante dos días. En la práctica industrial, se prefiere el tratamiento térmico.

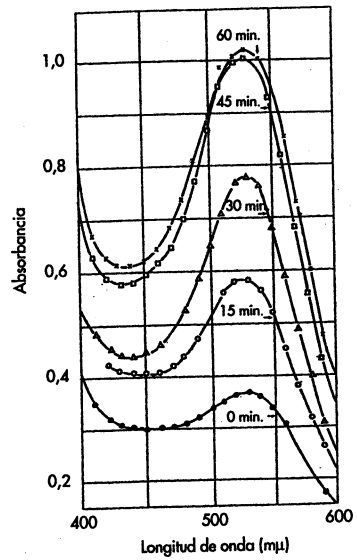


FIGURA 7.10. Influencia del tiempo de extracción sobre el color en la maceración en caliente (65 °C) de la uva Bobal (IATA).

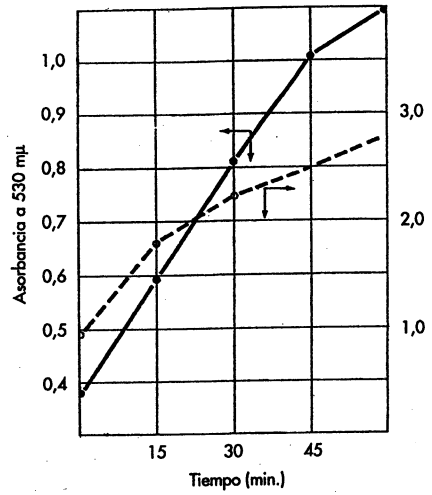


FIGURA 7.11. Influencia del tiempo de maceración, a 65 °C, sobre la extracción de color y taninos (– –) de la uva Bobal.

7.4.2. Pasterización

La pasterización sirve para inactivar enzimas y reducir a límites bajos la flora bacteriana del zumo. Cuando el zumo no se ha despectinizado, la inactivación de las enzimas pectolíticas mantiene la proporción de pectinas. Más importante es la inactivación de fenoloxidasas, las cuales transforman los compuestos fenólicos (apartado 7.3.6, página 288) en polimeros quinónicos pardos (reacciones de pardeamiento) (apartado 8.4.1, página 336). En algunos casos, según la técnica que se use para el almacenamiento, la pasterización previa no se realiza.

7.4.3. Métodos de almacenamiento

La práctica más general consiste en almacenar los grandes volúmenes de mosto, obtenido durante la época de la vendimia, bajo condiciones que lo protejan contra las alteraciones enzimáticas, microbianas y químicas para, posteriormente, en el transcurso del año, proceder gradualmente a su elaboración y envasado final.

Los métodos utilizados en la preconservación masiva del mosto, para poder suministrar un producto de calidad a las instalaciones envasadoras, son principalmente: el almacenamiento a bajas temperaturas, la conservación bajo presión de carbónico, el almacenamiento aséptico en atmósfera de nitrógeno y el empleo de conservadores químicos.

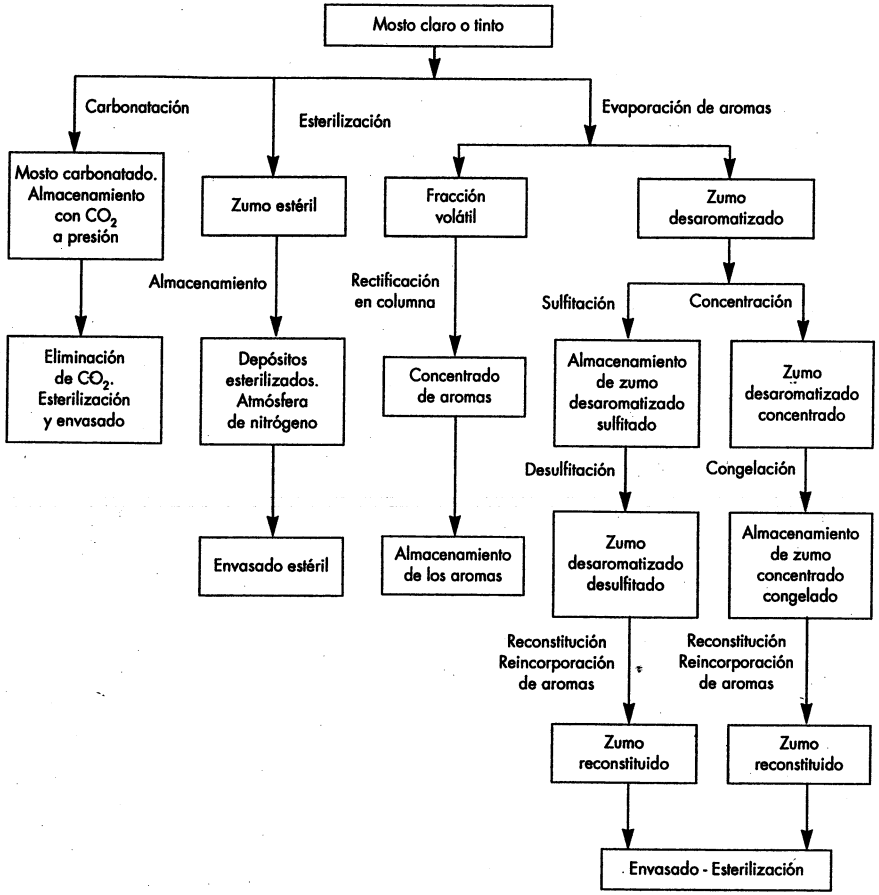
El almacenamiento a bajas temperaturas, sobre todo en congelación (–18 °C), permite conservar la calidad de los zumos de forma muy satisfactoria, pero es caro. En algunos casos se congela el zumo concentrado.

a) Conservación bajo presión de carbónico

En Europa, desde principios de siglo, se viene utilizando este procedimiento, conocido por método Böhl, para el almacenamiento de grandes cantidades de zumos de manzana y uva. La técnica consiste en saturar el zumo con dióxido de carbono, aplicando suficiente presión de gas para que se disuelva un mínimo de 15 g/litro; para esto se requiere mantener el zumo a una presión del orden de 7-8 atm. y a temperatura de unos 15 °C, en tanques de acero especialmente construidos para soportar dichas presiones y para resistir el ataque por el zumo.

Dicha concentración de carbónico es la mínima necesaria para inhibir el desarrollo de las levaduras. La temperatura de almacenamiento

ESQUEMA 7.3. Línea de zumos.



de 15 °C es la máxima recomendable para lograr una buena retención de la calidad del zumo en un almacenamiento prolongado. La presión necesaria para mantener la referida concentración de gas, varía en función de la temperatura. Así, a 0 °C sólo se requieren 3,8 atm., y a 30 °C se necesitan 12,1 atm. Las temperaturas más bajas contribuyen a la buena conservación del zumo y abaratan el coste de los depósitos por la menor presión que deben soportar.

Bajo las condiciones indicadas, el carbónico no inactiva los enzimas ni inhibe el desarrollo de varias bacterias, especialmente las lácticas, por lo que los zumos pueden experimentar alteraciones organolépticas. Por estos motivos, se aconseja someterlos a una pasterización "relámpago" antes de llenar los depósitos.

Si se opera de forma adecuada, esta técnica resulta excelente para conservar la calidad del zumo, pero tiene como inconveniente más importante el elevado coste de las instalaciones necesarias.

b) Almacenamiento aséptico en atmósfera de nitrógeno

El zumo se esteriliza y se enfría rápidamente, por bombeo a través de un circuito de intercambio térmico, y se almacena, bajo condiciones estériles, en grandes depósitos de acero inoxidable, cuya capacidad rebasa en algunos casos los 100.000 litros, bajo atmósfera de nitrógeno con ligera sobrepresión (< 0,1 atm.).

En la Figura 7.12 se representa, esquemáticamente, la forma de acondicionar el zumo. Tanto el circuito por donde éste circula como el recipiente de almacenamiento, se esterilizan previamente con vapor de agua o por circulación de una solución con un germicida. El nitrógeno se introduce en el recipiente a través de un filtro esterilizante –impregnado con ácido sulfúrico u otro producto germicida– y luego es desplazado hacia el exterior, a través del mismo filtro u otro similar, a medida que entra zumo estéril frío en el depósito.

El nitrógeno, por ser un gas inerte, se utiliza para sustituir la atmósfera de aire en el espacio de cabeza del depósito y evitar posibles alteraciones del zumo por oxidación.

Si la temperatura de almacenamiento no es alta –preferiblemente por debajo de 15 °C–, con este procedimiento se consigue conservar el zumo de uva de forma satisfactoria, pero se requiere una vigilancia muy extremada para evitar contaminaciones.

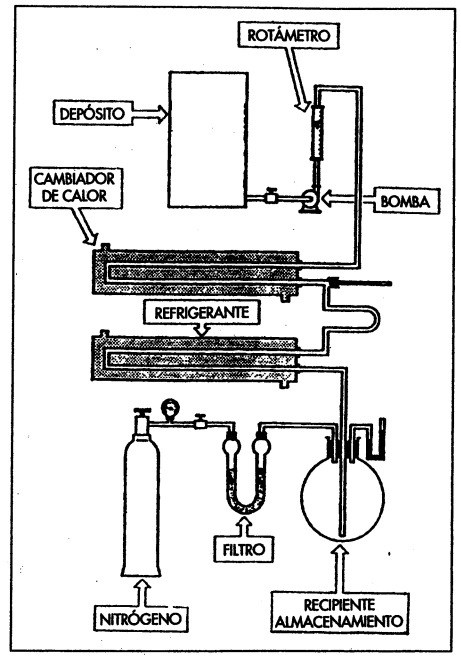


FIGURA 7.12. Esquema del sistema de esterilización y almacenamiento aséptico en atmósfera de nitrógeno (IATA).

c) Conservación por sulfitación

El sulfuroso es el conservador químico clásico utilizado en enología; dosis del orden de los 1.000 mg/litro evitan la fermentación de los mostos y protege contra la oxidación y el pardeamiento químico y enzimático. Es muy económico pero, al termino del proceso, es necesario reducir su concentración por debajo de su umbral de detección (30-40 ppm) para que su presencia no sea detectable organolépticamente.

Para sulfitar un zumo puede utilizarse una disolución de bisulfito sódico (SO_3HNa) o bien SO_2 liquidado, que se vende en botellones de acero a presión. En ambos casos, en el zumo, se establecen los equilibrios que veremos más adelante.

En la actualidad, se dispone de procedimientos que permiten eliminar el sulfuroso hasta el contenido residual inferior al valor

umbral. Pero, para obtener zumos de calidad, es fundamental no producir excesivo daño térmico. Por este motivo, las técnicas de desulfitación han sido objeto de muchos estudios, como brevemente se indica a continuación.

La eliminación del SO_2 se hace por arrastre con vapor de agua, trabajando a presión atmosférica o al vacío. El tratamiento a contracorriente con vapor, en columna de platos o de relleno, a temperaturas comprendidas entre 60 °C y 100 °C, es la técnica más utilizada industrialmente, existiendo multitud de equipos basados en la misma. Para lograr una eficiente desulfitación, es necesario: primero romper los compuestos de adición del sulfuroso con los componentes del medio (principalmente azúcares reductores) y luego desorber el sulfuroso liberado, por arrastre con vapor. Los principales factores que gobiernan este proceso son la concentración de glucosa, el pH y, sobre todo, la temperatura.

Se establece un sistema de equilibrios que hay que desplazar a la derecha (Figura 7.13).

Detalladas investigaciones realizadas sobre la cinética de la desulfitación, han permitido evaluar debidamente la influencia de los referidos factores y establecer las condiciones óptimas para minimizar la integral térmica del proceso, mediante un tratamiento de desulfitación rápida consistente en sucesivas etapas de calentamiento o impulsos térmicos (liberación del sulfuroso) y destilación "flash" a baja presión (desorción del sulfuroso) (IATA).

d) Sulfitación con recuperación previa de aromas

La preconservación del zumo de uva por sulfitación es un método muy atractivo por su sencillez y economía. La simple adición de la cantidad de sulfuroso necesaria permite conservar, de una manera sencilla, grandes volúmenes de mosto sin necesidad de recurrir a la refrigeración ni a escrupulosas condiciones higiénicas. Ello permite proceder gradualmente a su desulfitación y embotellado o, en su caso, a la fermentación para transformarlo en vino. Tiene el inconveniente de que el tratamiento final de desulfitación que, como hemos indicado, suele realizarse por arrastre en corriente de vapor, ocasiona también la eliminación de los aromas en detrimento de la calidad del zumo. Este inconveniente es particularmente importante cuando el zumo se destina a su consumo como tal, en cuyo caso su aceptación organoléptica resulta sensiblemente mermada, al carecer de un atributo de calidad tan importante como es el aroma.

Para superar esta dificultad, se ha desarrollado el denominado método DSDA, cuyas siglas reflejan las operaciones del mismo: Desaromatización-Sulfitación-Desulfitación-Aromatización. En la primera fase, el zumo fresco recién obtenido se somete a una evaporación relámpago parcial, para separar de él la mayoría de sus componentes volátiles aromáticos. Estos se concentran unas cien veces, por rectificación en columna. La conservación del zumo, a temperatura ambiente, se asegura por sulfitación, según la práctica tradicional. Para su utilización final, éste se somete a un tratamiento de desulfitación y, por último, la fracción aromática, previamente separada, que ha sido conservada a baja temperatura, se reincorpora al zumo, con lo que se reconstituye, con fidelidad muy satisfactoria, el zumo fresco.

En la Figura 7.14 se esquematiza la secuencia de las operaciones de este método y en el Cuadro 7.8 se dan unos resultados representativos, obtenidos con el mismo.

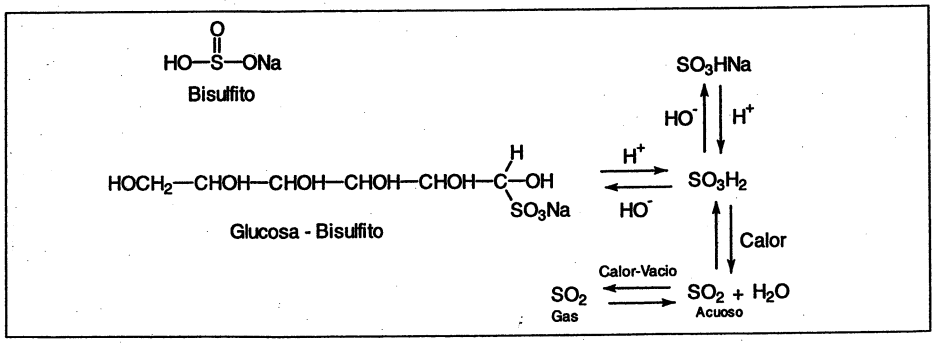


FIGURA 7.13. Equilibrios de desulfitación.

e) Almacenamiento concentrado con recuperación de aromas

Un método útil para almacenar grandes cantidades de zumo, con volumen reducido, consiste en concentrarlo y conservar el concentrado a bajas temperaturas (refrigerado o congelado). Luego, a lo largo del año, se va reconstituyendo por dilución para envasarlo.

En el proceso de concentración, por evaporación, de los zumos de frutas, la mayor parte de los componentes volátiles aromáticos son eliminados junto con el vapor de agua. Si el zumo concentrado se destina a usos enológicos

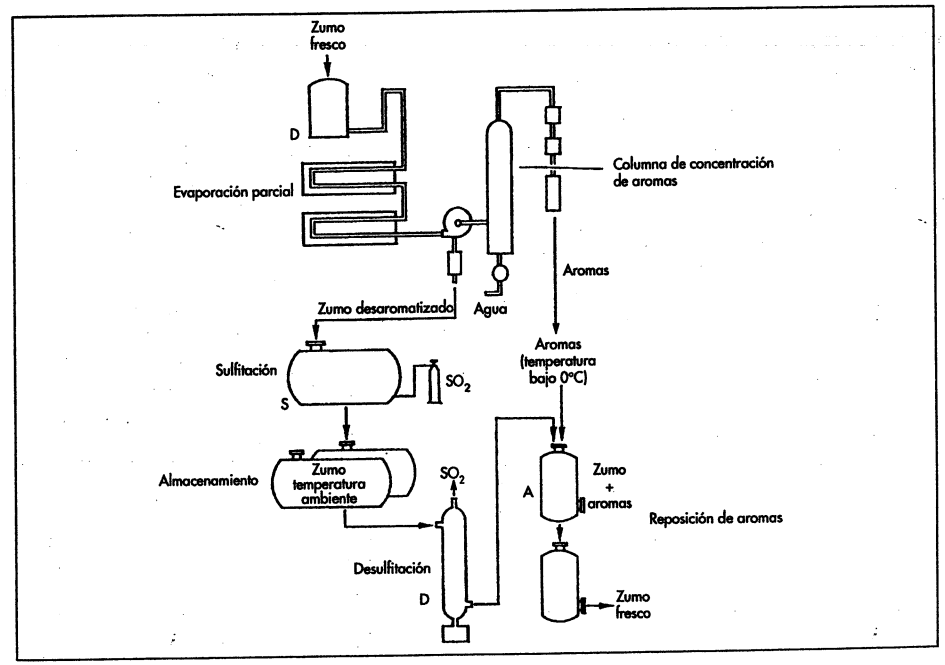


FIGURA 7.14. Esquema de las operaciones típicas del método DSDA.

CUADRO 7.8. Características analíticas y sensoriales del zumo de uva Bobal en las diversas etapas del proceso DSDA. Almacenamiento a temperatura ambiente durante tres meses (IATA).

Tratamiento	Aroma[1]	Brix	SO_2[2]	Calificación organoléptica[5]
Testigo congelado	1.200	22,2	—	7,35
Desaromatizado	500	31,0	—	—
Desaromatizado sulfitado	—	31,0	1.500	—
Sulfitado	—	22,2	1.500	—
Sulfitado-desulfitado	—	19,0	52	6,64
DSD[3]	70	27,3	65	—
DSDA[4]	950	18,0	42	7,44

[1] Microequivalentes de MnO_4K por cien ml de zumo.
[2] Miligramos por litro.
[3] Desaromatizado-sulfitado-desulfitado.
[4] Desaromatizado-sulfitado-desulfitado-aromatizado.
[5] Escala hedónica, valor máximo 9.

como, por ejemplo, para edulcorar determinados vinos, la pérdida de componentes aromáticos no suele ser objeto de preocupación. Pero si el concentrado se ha de utilizar para reconstruir el zumo original por dilución, la pérdida de los aromas repercute muy desfavorablemente en la calidad del reconstituido.

Hoy, la concentración con recuperación de aromas es una técnica plenamente establecida en la industria de los zumos de frutas. Los vapores de la primera fase de los concentradores continuos, se pasan a una columna de destilación fraccionada; en ella se recuperan los componentes volátiles en cabeza, en forma concentrada (100-200 veces con respecto al zumo fresco), saliendo por la parte inferior el agua con pocos volátiles (colas de destilación).

En otros casos se usa una instalación de desaromatización, previa a los concentradores o a la sulfitación. El zumo pasa por un precalentador y luego por un evaporador, con expansión a ligero vacío, que volatiliza la mayor parte de los aromas; el zumo pasa a los concentradores o a la sulfitación y los vapores pasan, a través de un ciclón, a una torre de rectificación que los concentra en cabeza. El concentrado de aromas se conserva congelado.

El zumo desaromatizado se concentra al vacío, y, después del almacenamiento, se reincorpora al zumo agua y la fracción aromática recuperada. En la Figura 7.15 se representa, esquemáticamente, un proceso típico de recuperación y concentración de aromas, por evaporación y rectificación.

La separación de los compuestos volátiles, previa a la concentración del zumo, puede realizarse, fundamentalmente, de dos formas:

1) Mediante tratamiento del zumo con vapor a contracorriente, en columna de platos o de relleno (desorción o "stripping" directo).
2) Por evaporación parcial flash o "relámpago" del zumo.

En ambos casos, es necesario efectuar la concentración posterior de los aromas separados del zumo, mediante una columna de rectificación. La desorción en columna es más efectiva que la evaporación relámpago, para la separación de los aromas de un zumo, pero éste experimenta un abuso térmico excesivamente prolongado que afecta desfavorablemente su calidad. Por este motivo, se ha generalizado en la industria la segunda modalidad.

En general, los componentes aromáticos, una vez separados del zumo, son bastante termoestables. Esto permite el régimen de trabajo de las columnas a la presión atmosférica, con las siguientes ventajas:

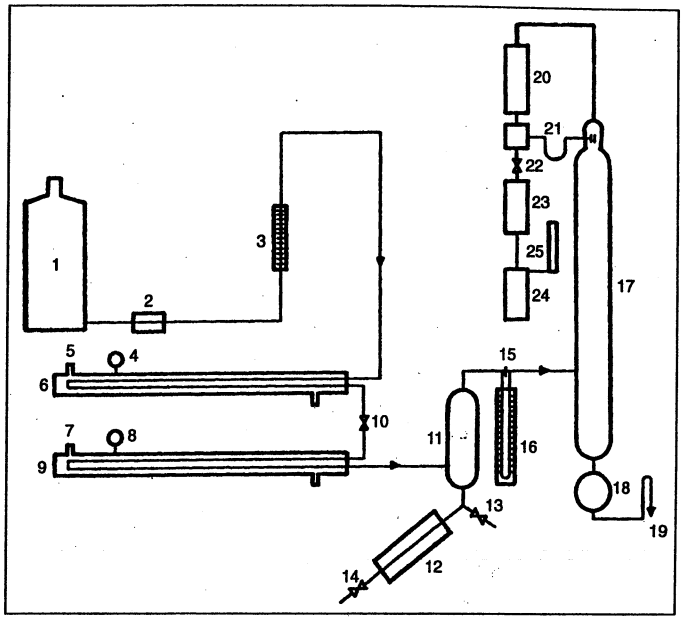


FIGURA 7.15. Esquema general del proceso de recuperación de aromas. 1. Depósito de mosto. 2. Bomba. 3. Rotámetro. 4, 8 y 16. Manómetros. 5 y 7. Entrada vapor calefacción. 6. Precalentador. 9. Evaporador. 10. Válvula de expansión. 11. Ciclón. 12. Refrigerante del mosto desaromatizado. 13. Llave para toma de muestras. 14. Llave reguladora de caudal de salida. 15. Orificio medidor. 17. Columna de rectificación. 18. Hervidor. 19. Salida colas de rectificación. 20. Condensador. 21. Retorno. 22. Llave reguladora de reflujo. 23. Refrigerante con salmuera. 24. Colector. 25. Recuperador final.

— Se reduce considerablemente la sección de las columnas, en relación con la necesaria en el caso de operar al vacío, con lo que se abarata su construcción.
— Se simplifica notablemente la instalación, ya que no se precisa unidad de vacío.
— Se evitan pérdidas de componentes volátiles, ya que se logra mejor su condensación a la presión atmosférica que a bajas presiones.

Los zumos frescos, recién extraídos, suelen contener, disueltas, cantidades variables de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono que, en conjunto, llegan a alcanzar el 1%. Estos gases pasan a la columna de rectificación, junto con los vapores de agua y aromas, y, al no condensar en la parte superior de la columna, provocan la pérdida, por arrastre, de componentes volátiles aromáticos. Este inconveniente se atenúa utilizando condensadores sobredimensionados, que trabajan a bajas temperaturas y pequeños dispositivos de lavado de los gases incondensables en donde se ponen en contacto íntimo con agua fría, recuperándose la mayor parte de los volátiles no atrapados en el condensador.

f) Comportamiento de los componentes volátiles en el proceso de recuperación

Existen factores que afectan al comportamiento de los componentes volátiles en las fases de desaromatización y rectificación. Por una parte, las propiedades fisicoquímicas: solubilidad, presión de vapor y equilibrios vapor-líquido, disociación, etc. Por otra parte, las interacciones entre los diferentes compuestos que complican extraordinariamente el proceso, al modificar el comportamiento individual de cada componente.

Se dispone de abundantes datos de este tipo, referentes a productos industriales (petróleos, alcoholes, etc.), pero muy pocos sobre componentes de los aromas, y aún menos para sistemas como los zumos, en los que las concentraciones de volátiles son bajísimas. Para simplificar estos estudios, se suele centrar la atención en un reducido número de componentes "clave", considerados como característicos de un determinado aroma.

Los datos del Cuadro 7.9 ponen de manifiesto, además de la heterogeneidad de los compuestos volátiles del zumo de uva, las grandes diferencias que existen en dos de sus más importantes características: temperatura de ebullición y solubilidad en agua. Según éstas, los compuestos aromáticos de los zumos de frutas pueden clasificarse en los cuatro grupos que se indican en el Cuadro 7.10.

A excepción del ácido acético (grupo III), todos los compuestos incluidos en el Cuadro pueden ser recuperados en la cabeza de las columnas de destilación. Esto se debe, fundamentalmente, a la volatilidad con respecto al agua, de dichos componentes, que suele ser siempre mayor que la unidad.

El grado de volatilidad de un componente en solución, con respecto al agua, y a una temperatura determinada, viene representado por la siguiente relación:

$$V = \frac{TC}{TA}$$

CUADRO 7.9. Algunos componentes volátiles del zumo de uva Concord y sus características (Roger y Turkot).

Compuesto	Temperatura de ebullición (°C, a 1atm.)	Solubilidad en agua (g/100 ml) (20 °C)
Antranilato de metilo	266,5	0,3
Acetato de etilo	77,1	8,6
Acetato de metilo	57,8	31,9
Ácido acético	118,1	total
Ácido butírico	163,5	8,5
Ácido caproico	202	0,4
Acetil-metil carbinol	148	ligeramente soluble
Acetaldehído	20,2	total
Acetona	56,5	total
Metanol	67,7	total
Etanol	78,4	total

en donde:

V = grado de volatilidad del compuesto en solución acuosa.

TC = Tensión de vapor del compuesto en solución acuosa.

TA = Tensión de vapor del agua.

Bajo punto de ebullición y baja solubilidad en agua, favorecen la recuperación.

Evidentemente, para que un componente pueda separarse del agua y concentrarse en la parte superior de la columna, V debe tener un valor superior a 1, en las condiciones de la experiencia. Afortunadamente, esto ocurre para la mayoría de los componentes volátiles de un zumo.

CUADRO 7.10. Clasificación de los componentes aromáticos de los zumos (Roger y Turkot).

Grupo	Punto de ebullición	Solubilidad en agua	Compuesto
I	Inferior al del agua	Total	Etanol, metanol, acetaldehído, acetona, etc.
II	Inferior al del agua	Limitada	Acetato de etilo, acetato de metilo, formiato de etilo, propionato de etilo, diacetilo, n-butiraldehído, etc.
III	Superior al del agua	Total	Ácido acético
IV	Superior al del agua	Limitada	Antranilato de metilo, ácido butírico, ácido caproico, acetilmetil-carbinol, n-butanol, furfural, butirato de etilo, benzaldehído, geraniol, etc.

También se recuperan, como productos de cabeza, los que forman mezclas azeotrópicas de punto de ebullición inferior a 100 °C, a la presión atmosférica.

Puede obtenerse una información valiosa, sobre la separación de los aromas, realizando ensayos de evaporación "flash", primero en sistemas modelo (disoluciones acuosas de los componentes de mayor interés) y comprobando posteriormente los resultados con sistemas reales. En la Figura 7.16 se representa la proporción de componente aromático retenido, en función del agua evaporada, para disoluciones acuosas de ácido acético, butirato de etilo y antranilato de metilo.

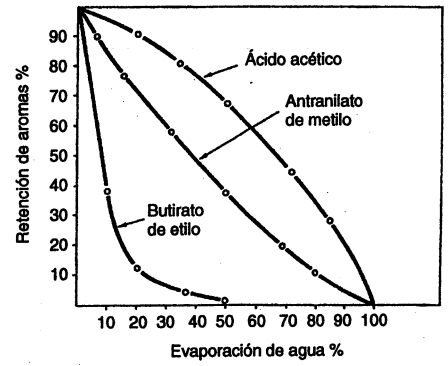


FIGURA 7.16. Retención de componentes volátiles en la evaporación de soluciones acuosas a la presión atmosférica (concentración inicial, 500 ppm) (Moyer y Savacos).

Se observa claramente que el ácido acético, que es completamente soluble en agua, es poco volátil (alfa < 1) en soluciones acuosas. El butirato de etilo, como compuesto puro, tiene una presión de vapor similar a la del acético, pero en solución acuosa resulta mucho más volátil. Finalmente, el antranilato de metilo es volátil en el agua, a pesar de su elevado punto de ebullición en estado puro.

En la misma Figura puede observarse que, por evaporación del 30% del agua, más del 90% de butirato de etilo es eliminado, mientras permanece en la disolución más del 50% de antranilato de metilo y más del 85% de ácido acético.

Las curvas de retención de los referidos compuestos, obtenidas realizando las evaporaciones a presiones reducidas (10-100 mm Hg), son muy similares a las representadas en la Figura 7.16.

Para aumentar la proporción de componentes aromáticos que se eliminan de un zumo, es necesario incrementar el porcentaje de agua evaporada, o bien realizar la evaporación en etapas sucesivas. Por otra parte, al aumentar la concentración de solidos disueltos en el zumo, crece simultáneamente la dificultad de eliminación de aromas. Esto se debe a la interacción de los diversos componentes del zumo, especialmente de los azúcares, con las sustancias volátiles.

d) Diferencias varietales en la recuperación de aromas

La composición de los aromas es distinta en las variedades de uva y estas diferencias repercuten en el proceso de recuperación. En la Figura 7.17 vemos el caso de tres variedades españolas.

Los aromas de Airen y Bobal se evaporan con más facilidad. En el caso del zumo de uva Moscatel, la retención de componentes aromáticos es muy fuerte, hasta el extremo de que, después de la desaromatización y concentración final del zumo, al vacío, hasta 60° Brix, aún resulta perceptible en el concentrado el olor característico de la variedad y, por dilución, se obtiene un zumo que conserva todavía caracteres organolépticos del original, aunque su aroma resulta sensiblemente atenuado.

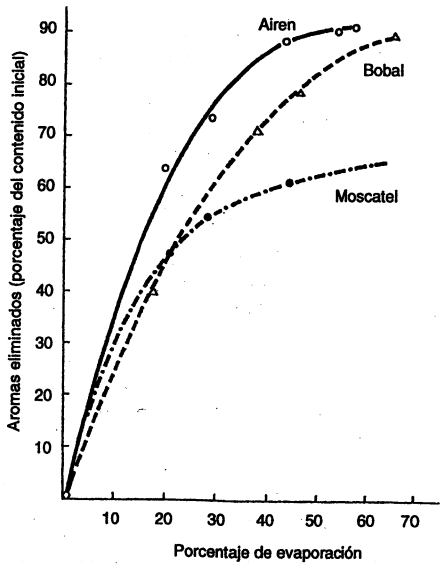


FIGURA 7.17. Influencia del grado de evaporación sobre la eliminación de aromas en los zumos de uva de las variedades Airen, Bobal y Moscatel (Lafuente).

Este comportamiento es radicalmente distinto al de zumo de manzana y muy similar al de uva Concord y define la orientación que debe seguirse, en cada caso. En efecto, en el zumo de manzana sólo se requieren evaporaciones del orden del 10-20%, para lograr una desaromatización prácticamente total, mientras que, con los zumos de uva Moscatel o Concord, no se logra una adecuada eliminación, incluso con evaporaciones del orden del 50%. Por este motivo, en los zumos que exhiben estas propiedades, es aconsejable, para recuperar la mayoría de su fracción aromática, rectificar todos los vapores destilados, tanto en la fase de evaporación relámpago como en la concentración al vacío.

Las ventajas de la recuperación de aromas, en la obtención de zumos concentrados, quedan claramente demostradas por los datos del Cuadro 7.11.

Se observa una diferencia muy significativa entre el zumo reconstituido a partir del zumo concentrado aromatizado y el procedente del no aromatizado. En cambio, la diferencia entre el zumo original (testigo congelado) y el obtenido por dilución del concentrado con aromas no resulta significativa.

En el Capítulo 8 trataremos sobre los métodos para conocer la composición de los aromas y sobre mezclas sintéticas miméticas de los naturales.

7.5. El vino

El proceso de vinificación comprende la trituración de la uva, el prensado, la fermentación y el envejecimiento.

CUADRO 7.11. Influencia de la recuperación de aromas en la aceptación organoléptica del zumo concentrado de Moscatel1 (IATA).

Comparaciones	Número de jueces	Número de apreciaciones	Opiniones correctas	Opiniones incorrectas	Grado de significación[2]
I Concentrado aromatizado[3]: Concentrado no aromatizado[3]	15	45	35	10	MS
II Testigo congelado: Concentrado aromatizado[3]	15	45	21	24	NS

[1] Ensayo triangular de diferenciación.
[2] Nivel de probabilidad, 95%.
[3] Diluido con agua hasta 21°Brix.
NS, diferencia no significativa. MS, diferencia muy significativa.

Las ideas expuestas sobre la trituración y el prensado, al hablar del zumo de uva, son válidas para las bodegas vinícolas.

Aunque no es necesaria la clarificación del zumo, la adición de enzimas pectolíticas sirve para facilitar el prensado y aumentar el rendimiento. Para la uva tinta hay un periodo de maceración, durante el que se incorporan al zumo los colorantes antocianos y también taninos; de esta fase depende el color y la astringencia de los vinos (ver apartados 7.3.6 y 7.4.1, páginas 288 y 295 respectivamente).

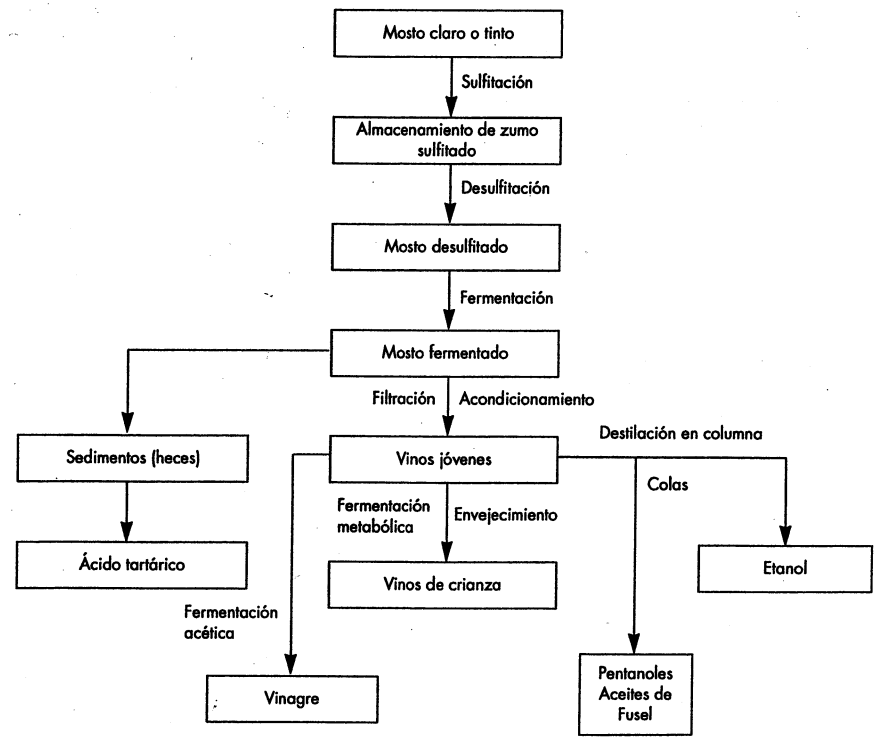
Los aspectos químicos de la fermentación y el envejecimiento se describen a continuación.

7.5.1. La fermentación del mosto de uva

La fermentación alcohólica es un fenómeno catabólico que, como la respiración, degrada las moléculas de azúcares sintetizadas por la fotosíntesis.

De forma global, ambos procesos biológicos responden, respectivamente a las siguientes reacciones químicas:

ESQUEMA 7.4. Línea de vinos.



$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CH_2OH + 2CO_2 + 33$ Kcalorías

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + 673$ Kcalorías

En una fase inicial, las levaduras se desarrollan a expensas de los azúcares, especialmente en presencia del oxígeno del aire. Luego, en la fase propiamente fermentiva, las condiciones son anaeróbicas y la multiplicación de las levaduras es poco importante, siendo su misión la transformación de los azúcares en alcohol y gas carbónico.

La fermentación tiene lugar espontáneamente, en el mosto, por desarrollo de las levaduras que acompañan a la uva o que pululan en el aire. Las características del propio mosto, principalmente su contenido en azúcares y su acidez, provocan un desarrollo selectivo de los microorganismos más aptos para la fermentación alcohólica, como la levadura Sacharomyces cerevisiae var. elipsoideus.

La primera fase de la fermentación alcohólica es la glicolisis, que transcurre, como en la respiración celular, con formación de ácido pirúvico. A partir de éste, el proceso bioquímico es diferente, produciéndose en la fermentación su descarboxilación y reducción simultánea a etanol. Las reacciones correspondientes pueden verse en cualquier tratado de Bioquímica.

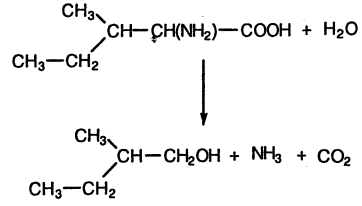
El grado de alcohol, en el vino, depende de la concentración de azúcares en el mosto. En países fríos aumentan el grado añadiendo sacarosa (azúcar de remolacha) al zumo (chaptalización), lo que da lugar a discusiones internacionales puesto que los países de clima cálido reclaman que, en todo caso, deberían añadir concentrados de uva ricos en azúcares.

Además se añaden inóculos de levaduras especiales seleccionadas, resistentes a concentraciones medias de SO_2 o a grados altos de alcohol para vinos especiales, etc.

7.5.2. Productos secundarios de la fermentación

Si toda la glucosa y fructosa del mosto se convirtieran en alcohol, de acuerdo con la reacción global, de 100 gramos de los referidos azúcares se obtendrían 51,1 gramos de alcohol y 48,9 gramos de anhídrido carbónico. En la práctica, el rendimiento en alcohol es algo inferior, del orden de los 48 gramos, debido a que una proporción de azúcares, del 1 al 2%, se utiliza para el desarrollo de las propias levaduras, y el resto no transformado en alcohol se convierte, mediante diferentes reacciones secundarias, en otros productos, tales como glicerina, ácido acético, ácido succínico, etc. Estos compuestos secundarios, si se forman en proporciones convenientes, contribuyen a configurar el perfil organoléptico o "bouquet" de un vino.

A partir de los correspondientes aminoácidos del mosto o de la levadura, se forman alcoholes superiores que aportan una destacada contribución al aroma de los vinos. El alcohol amílico, por ejemplo, se forma a partir de la iso-leucina de acuerdo con la siguiente reacción global:

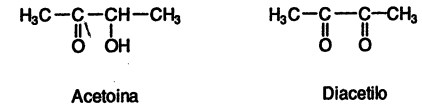


Los alcoholes superiores tienen un alto punto de ebullición y se obtienen, como subproducto, en la destilación del vino para obtener alcohol; en la columna de rectificación, se separan con las colas en los llamados aceites de fusel; están constituidos por una compleja mezcla, en la que abundan el alcohol iso-amílico (precursor, la leucina) y el iso-butílico (precursor, la valina).

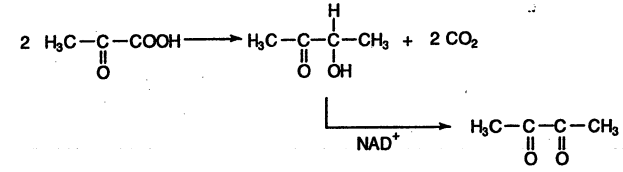
El tirosol o alcohol p-hidroxifeniletílico ($HO-C_6H_4-CH_2-CH_2OH$) cuya presencia es normal en todos los vinos, blancos y tintos, se forma a partir de la tirosina que a su vez es sintetizada por la levadura. El contenido en tirosol, tanto de los vinos blancos como de los tintos, es del orden de los 30 mg/l y, junto con su homólogo el alcohol feniletílico, influye en las características organolépticas del vino.

La acetoína y el diacetilo, cetonas formadas en la fermentación, también contribuyen al aroma del vino.

Derivan del ácido pirúvico por descarboxilación, condensación y oxidación.



Acetoina Diacetilo



7.5.3. Cambios en los azúcares, los ácidos y las pectinas

La transformación del mosto en vino, como consecuencia del proceso de fermentación, va acompañada de una profunda modificación de la composición química del mosto.

El contenido inicial de azúcares reductores, que es del orden del 150 a 250 g por litro, pasa a 1,2-2,8 g por litro en los vinos denominados secos, y 60-90 g por litro en los vinos semisecos o dulces. Generalmente, las levaduras hacen fermentar más rápidamente a la glucosa que a la fructosa, lo que se traduce en un contenido residual menor del primero que del segundo y la relación glucosa-fructosa pasa del 0,93 al 0,50, aproximadamente. La sacarosa no existe en los vinos, ya que resulta hidrolizada durante el proceso de fermentación; su presencia indica adición fraudulenta. La arabinosa y la xilosa, que se encuentran en pequeña proporción en la uva, no experimentan cambios.

Los ácidos orgánicos del mosto experimentan también transformaciones importantes en el proceso global de vinificación. Por una parte, se forma una cierta proporción de ácido acético, responsable de la denominada acidez "volátil" del vino y, por otra, tiene lugar una clara disminución de los ácidos tartárico y málico y la formación de una pequeña proporción de ácido cítrico. Estos tres ácidos son los principales responsables de la acidez "fija". Una elevada acidez volátil, superior a 0,5 g por litro como ácido acético, indica que el vino ha experimentado una alteración bacteriana, disminuyendo su calidad y valor comercial. Se determina separando, por destilación, el ácido acético y valorándolo por simple acidimetría. Restando la acidez volátil de la total, valorada directamente en el vino, se obtiene la acidez fija.

Durante la vinificación, el ácido tartárico precipita en forma de bitartrato potásico, pasando de unos 7-8 g a 2-4 g por litro. Una posterior precipitación de bitartrato tiene lugar du-

rante la conservación o envejecimiento del vino, disminuyendo hasta 1-3 g por litro.

El ácido málico también baja de concentración durante la fermentación alcohólica (de 2-4 g a 1,5-2 g por litro). En los vinos blancos no se observan cambios en el contenido residual de málico, durante su posterior conservación, porque suelen sulfitarse con 100-400 mg de anhídrido sulfuroso por litro. En cambio, en los vinos tintos el málico desaparece casi completamente, durante el envejecimiento, como consecuencia de la denominada fermentación maloláctica, cuya importancia es decisiva para obtener vinos tintos de calidad.

7.5.4. El envejecimiento del vino. La fermentación maloláctica y otros cambios

En la fase final de la fermentación alcohólica, y sobre todo en la posterior de estabilización o envejecimiento, el ácido málico pasa a láctico por acción bacteriana, de acuerdo con la reacción:

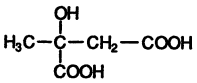
$$\begin{array}{c} HOOC\text{–}CH_2\text{–}CHOH\text{–}COOH \\ \downarrow \\ CH_3\text{–}CHOH\text{–}COOH + CO_2 \end{array}$$

El resultado neto es una disminución de la acidez del vino, que va acompañada de una serie de modificaciones favorables, especialmente en relación con el aroma y sabor.

La fermentación maloláctica tiene un significado especial en la elaboración de vinos tintos; se trata de una transformación deseable y es la primera manifestación importante que tiene lugar en el envejecimiento o transformación de un vino tinto nuevo en viejo. La fermentación maloláctica es mucho más difícil de controlar que la alcohólica, pero de su adecuado desarrollo depende, en gran medida, la calidad del producto final.

Las principales bacterias responsables de la fermentación maloláctica son el Micrococcus malolacticus. M. variococcus y M. acidovorax.

También se ha descrito la llamada fermentación citromálica, que produce el ácido citromálico



por descarboxilación del ácido cítrico.

El envejecimiento de los vinos es un proceso continuo, y ha de transcurrir un determinado tiempo para alcanzar un óptimo grado de aceptación, el cual varía según sus características originales y según las condiciones de almacenamiento pero, en general, está comprendido entre los dos y los diez años. Dicho tiempo puede considerarse como la última etapa del proceso global de elaboración; después, las modificaciones, que continúan sin interrupción, pueden considerarse como alteraciones, ya que la aceptación del vino entra en una fase de continuo deterioro.

El envejecimiento suele realizarse en grandes cubas de madera, en una primera fase, y continúa una vez embotellado. Se considera que la temperatura óptima para el envejecimiento de los vinos de mesa, debe de estar comprendida entre los 10 y los 16 °C. Otros vinos de olor más intenso requieren temperaturas del orden de 20-22 °C, aunque, en ocasiones, para acelerar el proceso, se almacenan a temperaturas del orden de los 30 °C.

Los mecanismos que intervienen comprenden reacciones de oxidación, esterificación, hidrólisis y precipitación, desprendimiento de gases, disolución de componentes de los envases de madera, etc. En algunos casos participan determinados microorganismos cuya acción es controlada, como en el caso de la fermentación maloláctica de los vinos tintos o el crecimiento de la levadura flor, para desarrollar el olor característico de los vinos de tipo Jerez.

Existe una diferencia fundamental, en el proceso de envejecimiento, según se realice en depósitos de madera o en botellas. En el primer caso, predominan los procesos de oxidación, por efecto del oxígeno en el espacio de cabeza o del que lentamente penetra a través de la madera. Por el contrario, el oxígeno es secundario en el envejecimiento en botellas de vidrio.

El oxígeno suele considerarse como el gran enemigo de los vinos blancos. Estos, ligeramente sulfitados, secos o dulces, no suelen mejorar cuando se almacenan en depósitos de madera; en cambio, en envases de vidrio, desarrollan un "bouquet" característico. Los vinos tintos, en cambio, desarrollan su mejor "bouquet" cuando experimentan un prealmacenamiento bajo condiciones de oxidación suaves y controladas, antes de su embotellado final.

Por último, hay ciertos vinos que deben su intenso y característico aroma a fenómenos de oxidación profunda; tal es el caso de los vinos rancios, o "maderizados", obtenidos, generalmente, mediante una larga conservación en toneles de madera, a temperaturas relativamente altas.

7.5.5. Otros componentes del vino y sus alteraciones

Tanto el zumo como el vino recién obtenidos, pueden estar saturados, o incluso sobresaturados, de bitartrato potásico, sal ácida muy insoluble. Si no se disminuye convenientemente su contenido, puede precipitar posteriormente, en los productos embotellados, formando un depósito cristalino característico (cremor-tártaro). La solubilidad de esta sal ácida disminuye a bajas temperaturas, por lo que la refrigeración previa se utiliza comercialmente para evitar este tipo de precipitación.

El contenido en calcio de los vinos varía entre 10 y 100 mg/litro, con un valor medio de 50 mg por litro; durante el almacenamiento se insolubiliza tartrato calcio; por eso, la práctica de mantener en refrigeración los vinos, antes del embotellado, para provocar la precipitación del bitartrato potásico no asegura que posteriormente no se formen depósitos de tartrato cálcico; a veces, no se manifiesta hasta los 4-7 meses de almacenamiento. Valores del pH altos favorecen la precipitación de sal cálcica.

El exceso de Fe^{3+} y Cu^{2+} da lugar a las "quiebras" que hemos visto en el apartado 7.3.6, página 288.

En el apartado 7.4.1, página 295, hemos visto la influencia de las condiciones de extracción de la uva tinta sobre el color del mosto. Al mismo tiempo se extraen catequinas que contribuyen a la astringencia y a los cambios de color. Los vinos tintos tienen hasta más de 750 mg de catequinas por litro, mientras que los blancos no llegan a 50 mg/l.

Los complejos de catequina-antocianos y los polímeros de catequina, más rojizos éstos, contribuyen al color de los vinos tintos; en los vinos viejos predominan los polímeros de catequinas.

En el envejecimiento de los vinos tintos se observa una desaparición progresiva de antocianos, que puede ser prácticamente total al cabo de cuatro-cinco años, y, sin embargo, los vinos mantienen un color relativamente intenso, aunque la tonalidad es distinta. Todo ello conduce a la conclusión, en cierto modo paradójica, de que los antocianos de la uva no contribuyen al color de los vinos tintos viejos; la coloración típica de estos vinos hay que atribuirla, más bien, a los taninos en forma de polímeros y a complejos no bien definidos.

Otros métodos, ligados a la fermentación, extraen colorantes antociánicos y taninos en gran proporción (fermentación en masa). La fermentación de la uva estrujada, o vinificación en tinto, es una maceración especial en la que se consigue, simultáneamente con la fermentación, la extracción de compuestos de la piel, de las pepitas y en algún caso de las raspas, sobre todo taninos, que afectan sensiblemente a la composición de los vinos obtenidos.

La denominada maceración carbónica se utiliza, también, para la obtención de vinos de intenso color. Consiste en introducir las uvas sin estrujar, con anhídrido carbónico, en cubas que se cierran y se mantienen en estas condiciones durante diez-veinte días, según la temperatura. De esta forma, se evita la oxidación de los pig-

mentos, obteniéndose vinos muy coloreados, con el tono violeta típico de los vinos jóvenes.

Otro problema es el enturbiamiento. Para la clarificación de los vinos se aprovechan sus propios taninos, por su propiedad de precipitar con la gelatina. El tanato de gelatina que se forma, al depositarse, arrastra las partículas en suspensión y deja el vino clarificado y brillante. En otros casos, la clarificación se hace con tierras filtrantes.

Otros agentes de clarificación son los fitatos que precipitan los metales pesados, y la polivinilpirrolidona que los fija y los arrastra (Figura 7.18).

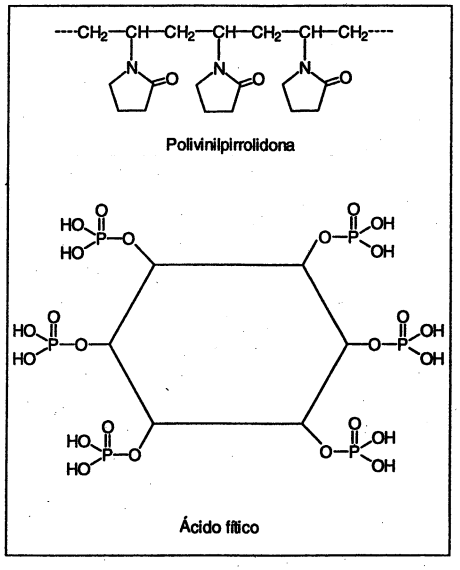
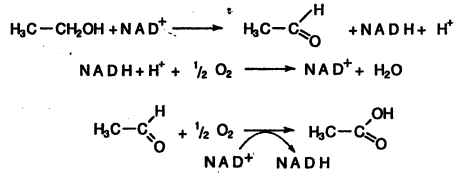


FIGURA 7.18. Agentes clarificantes para vinos.

En los vinos blancos, la oxidación de los carotenoides y flavonoides, oscurece su tono dorado. La forma más general, utilizada en la práctica, para evitar el oscurecimiento de los vinos blancos durante su almacenamiento, es mantener un nivel relativamente elevado de sulfuroso libre, por lo general superior a los 100 mg/litro. Los vinos dulces requieren una mayor concentración de sulfuroso que los "secos", debido a los azúcares reductores que contienen, los cuales se combinan con el bisulfito. La acción del ácido cítrico también es favorable.

El aroma del vino difiere considerablemente del correspondiente al de uva o mosto de procedencia, por las profundas transformaciones que tienen lugar en los procesos de fermentación y envejecimiento. En realidad, en el aroma de un vino hay que distinguir el aporte de componentes volátiles de la uva, responsables de la nota afrutada que define la característica específica varietal, y el de los desarrollados en los sucesivos procesos indicados, en los que, además de formarse nuevos compuestos odoríferos, se producen importantes modificaciones en los del mosto.

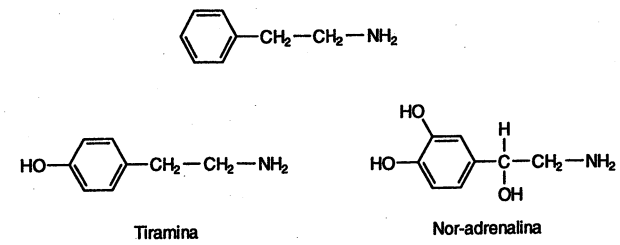
La presencia en el vino de bacterias del género Acetobacter, antes denominadas Mycoderma aceti, y el contacto con el aire producen la oxidación de alcohol a ácido acético, por acción de la alcohol-deshidrogenasa y la aldehído deshidrogenasa de dichas bacterias.



Esta alteración es el "picado" del vino y da lugar al aumento de su "acidez volátil" (ácidos de bajo, por ejemplo, destilables con el agua).

El mismo tipo de oxidación bacteriana, llevado a mayor grado, en condiciones industriales, constituye la fabricación del vinagre culinario.

Durante la fermentación del mosto, la descarboxilación de la fenilalanina produce feniletil-amina que es una amina biógena semejante a la noradrenalina o la tiramina.



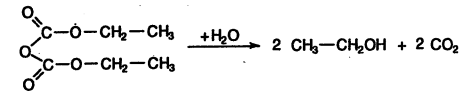
Estas aminas son vasoconstrictoras e hipertensoras pero se oxidan, en el organismo, por las aminooxidasas dando aldehídos inactivos. Los enfermos de depresión que toman medicamentos inhibidores de las monoaminoxidasas, son más sensibles a estas aminas.

7.5.6. Aditivos conservadores para vinos

El único producto con propiedades antisépticas autorizado en todos los países vinícolas, es el dióxido de azufre, o anhídrido sulfuroso, y las sales derivadas del mismo, principalmente los bisulfitos sódico y potásico y el metabisulfito potásico ($S_2O_3K_2$).

El ácido sórbico (CH_3–CH=CH–CH=CH–COOH) es metabolizado en el organismo humano como las grasas, y se le atribuye una baja toxicidad, por lo que su uso está permitido en muchos países, no solamente para el tratamiento de los vinos sino también para otros productos alimenticios.

El pirocarbonato de etilo, incorporado al vino, se hidroliza totalmente en veinticuatro horas a temperatura ambiente, dando alcohol y dióxido de carbono.



Es especialmente activo frente a las levaduras y, dada la rapidez con que se descompone, se recomienda su aplicación momentos antes de llenar y cerrar los envases.

Otros conservadores se han utilizado de forma fraudulenta en los vinos, entre los que caben destacar los ácidos salicílico, benzoico, para-oxibenzoico y sus ésteres, los fluoruros, los iso-tiocianatos, principalmente de alilo (compuesto similar al principio activo del aceite de mostaza) y el ácido monobromacético y sus ésteres. Este último compuesto, y sobre todo sus ésteres metílico, etílico, bencílico y de etilenglicol, han sido utilizados ampliamente por su gran efectividad a dosis muy bajas (1-5 mg/litro), para evitar el "picado" o acidificación bacteriana de los vinos. Se dispone de técnicas analíticas sencillas y precisas para la detección de estos agentes químicos y evitar su empleo ilegal en el tratamiento de los vinos.

RESUMEN

1. Los principales productos industriales derivados de la uva son el zumo natural y el vino. El zumo de la uva, cuando se prepara con tecnología avanzada, es una bebida de gran calidad aromática que puede alcanzar gran importancia comercial. Los azúcares y los ácidos orgánicos (glucosa, fructosa y ácido tartárico, principalmente) dan el equilibrio dulzor-acidez, que depende del estado de maduración y que tiene una zona de valores que da la máxima aceptación. La presencia de taninos y ácidos fenólicos, procedentes de la raspa y de la piel produce la astringencia poco agradable.

2. El color de la uva tinta se debe a antocianos localizados en la piel y para la obtención de zumos y vino tintos se hace una maceración extractiva controlada. Los colorantes de la uva blanca son carotenoides. Los antocianos se degradan por el aire y la luz.

3. La uva es pobre en vitaminas; sólo contiene cantidades discretas de vitamina C y del grupo B.

4. Los aromas de la uva influyen decisivamente en la aceptación del zumo natural y también de los vinos jóvenes; son muy complejos y se conocen muy bien sus componentes (alcoholes, aldehídos, éteres, ésteres y terpenos principalmente). Conservar la identidad de los aromas en los zumos es uno de los fines importantes de la tecnología para su obtención.

5. Este proceso comienza por la trituración, maceración y prensado de la uva. En la maceración se extraen antocianos y taninos y en el prensado se obtiene un zumo turbio; el rendimiento en zumo es menor cuando hay muchas pectinas y, para aumentarlo, se eliminan estas mediante la adición de enzimas pectolíticas que degradan la pectina y hacen fluir el zumo.

6. También las pectinas dificultan la filtración para obtener un zumo transparente y brillante, y las enzimas pectolíticas facilitan la operación.

7. Para conseguir un zumo aromático hay que recuperar los componentes volátiles perdidos durante el proceso. Para ello, el método más conveniente es separar los aromas por evaporación parcial del zumo y concentración de los volátiles en una columna de rectificación; luego, el zumo se conserva con SO_2, hasta el momento de su envasado. Finalmente el zumo se desulfita por evaporación parcial a vacío y se le añaden los aromas recuperados. Conviene conocer bien los aspectos físico-químicos de estas operaciones, que difieren para las distintas variedades de uva.

8. La fermentación vínica, modifica profundamente la composición del mosto; el conocimiento de los procesos bioquímicos y químicos que se producen en la vinificación y en el envejecimiento, son necesarios para obtener vinos de alta calidad y se describen en este capítulo, y también las alteraciones de estos y de los zumos.

8

OTRAS FRUTAS

Varios tipos de frutas, muy diversas, tienen importancia comercial e industrial; entre ellas, las pomoideas (peras y manzanas), prunoideas (melocotón, albaricoque, ciruelas, etc.), rosoideas (fresas y fresones) y otras de diversos géneros, principalmente tropicales (piña, plátano, etc.) son las más importantes.

Tanto para su envasado en fresco como para su elaboración industrial (conservas, mermeladas, zumos o deshidratadas) se requieren tecnologías específicas que implican problemas químicos y bioquímicos que son objeto de este capítulo. En él veremos los componentes que influyen en el valor nutritivo y en la calidad para la industria, los cambios que se producen en los procesos industriales y las causas y remedios de las alteraciones que disminuyen la calidad.

8.1. Aspectos generales

La mayor parte de las frutas consideradas en este capítulo pertenecen a la familia de las rosáceas, las subfamilias pomoideas: manzanas (Pirus malus) y peras (Pirus communis); prunoideas: melocotón (Prunus persica), albaricoque (Prunus armeniaca), ciruela (Prunus domestica) y cerezas (Prunus avium y Prunus cerasus), y rosoideas: fresa (Fragaria vesca) y fresón (Fragaria chilensis).

Otras frutas, principalmente tropicales y subtropicales, pertenecen a familias y géneros distintos; las más usuales son: la piña, Ananas comosus, Bromeliacea; el plátano, Musa paradisiaca, Musacea; el mango, Mangifera indica, Anacardiacea; la guayava, Psidium guayava, Myrtacea; la papaya Carica papaya, Caricacea; y el chirimoyo, Annona cherimolia, Annonacea.

Estas frutas se elaboran industrialmente para zumos, conservas en almíbar, mermeladas, etc., y algunas se preparan en forma deshidratada, como productos intermedios para otras industrias terminales (confitería, helados, postres preparados, etc.). Son poco usuales las frutas congeladas.

En cada una de las frutas consideradas, estudiaremos los principales componentes y sus alteraciones durante la comercialización en fresco y durante la fabricación y almacenamiento de sus derivados.

8.2. Componentes de las frutas

En el Cuadro 8.1 vemos los componentes principales de varias especies de frutas.

El componente mayoritario es el agua que constituye entre el 76% y el 90% del peso de la parte comestible; luego están los azúcares (entre el 5% y el 18% según especies, variedades y grado de maduración) y los ácidos (entre 0,5% y 13%).

Algunos componentes minoritarios influyen decisivamente en la aceptación organoléptica (colorantes, aromas, compuestos fenólicos astringentes), en las propiedades nutritivas (vitaminas, minerales, fibra) o en la consistencia (pectinas).

Estos son valores medios aproximados pero los valores extremos varían mucho en cada especie, según la variedad, el clima, el cultivo y, sobre todo, el grado de maduración.

Así pues, los valores del Cuadro 8.1 sólo son indicativos.

Las grasas y las proteínas están en muy pequeña proporción en la parte comestible de las frutas, aunque son importantes en las semillas de algunas; las grasas varían entre el 0,1 y el 0,5% y las proteínas entre el 0,5 y el 0,9%.

CUADRO 8.1. Componentes principales de varias especies de frutas. Valores medios de la literatura, aproximados. Parte comestible de cada fruta (%).

	Agua	Azúcar total	Ácidos*	Pectina	Fibra	Cenizas
Manzana	85	9	1,2	1	1,5	0,4
Pera	84	10	0,6	0,5	1,5	0,3
Melocotón	83	11	0,7	0,8	0,8	0,4
Albaricoque	86	10	0,9	0,9	1,2	0,7
Cerezas	82	13	1	0,4	0,8	0,5
Ciruelas	84	10	1,3	0,9	1,4	0,5
Fresas	86	7	1,2	0,5	1,2	0,2
Piña	85	13	0,7	0,6	1,7	0,5
Plátano	75	18	0,4	1	0,9	0,9
Mango	80	15	0,4	0,5	0,7	0,5
Guayava	78	5	0,2	0,8	0,8	0,6
Papaya	90	8	0,1	0,6	0,6	0,6
Chirimoya	80	12	0,1	0,5	0,7	1

* Expresados como málico.

8.2.1. Los azúcares de las frutas

Los principales monosacáridos de las frutas de hueso son la glucosa y la fructosa. En general, es mayor la proporción de glucosa que la de fructosa, y en albaricoques y ciruelas llega a ser de tres a cinco veces mayor. Otros monosacáridos sólo se encuentran en cantidades traza.

En las frutas de pepita, los principales monosacáridos son también la fructosa y la glucosa pero, en este caso, la proporción de fructosa es mucho mayor que la de glucosa.

Las frutas de hueso son relativamente ricas en sacarosa, a excepción de las cerezas, que apenas la contienen. En los melocotones y albaricoques, en alguna variedad de ciruelas y en la piña, la proporción de sacarosa es mayor que la de azúcares reductores.

En las frutas de pepita y en las fresas la sacarosa está en menor proporción y en las cerezas apenas hay sacarosas. En los plátanos, los azúcares están más equilibrados.

La xilosa y la arabinosa están en pequeñas cantidades en muchas frutas y también se ha encontrado rafinosa y otros oligosacáridos (Figura 4.3).

Todas las drupas tienen sorbitol y también las peras y manzanas; en algunas variedades, su concentración es semejante a la de sacarosa. En cambio, el plátano y la piña no contienen sorbitol. En los mangos hay varias heptulosas isómeras en cantidades importantes.

8.2.2. Polisacáridos en las frutas

El *almidón* está, en cantidades del orden del 0,5 al 2%, en casi todas las frutas verdes, pero casi desaparece en el estado de plena madurez. Sin embargo, los plátanos maduros aún contienen cantidades notables de almidón.

Pectinas. Las pectinas de las paredes celulares, que se encuentran también en los espacios intercelulares, tienen una gran influencia sobre la textura y consistencia de las frutas. Su peso molecular varía entre 10.000 y 300.000.

Las variaciones que experimentan los frutos, en su textura, durante el desarrollo en el árbol, están íntimamente relacionadas con las modificaciones que experimentan las pectinas. Las sustancias pécticas insolubles, principalmente la protopectina, son degradadas a formas solubles, y éstas, a su vez, se despolimerizan por acción enzimática.

La evolución de las pectinas, en los melocotones cuyo hueso se separa fácilmente, es distinta de la de aquellos en que se separa con dificultad. En éstos, la protopectina y las pectinas más polimerizadas se degradan mucho menos durante la maduración.

Las hemicelulosas también contribuyen a la firmeza de las frutas y se hidrolizan al madurar, produciendo principalmente pentosas, manosa y ácidos urónicos.

En la fabricación de zumos de frutas, el tratamiento con enzimas pectolíticos mejora el rendimiento en el prensado, y también sirve para facilitar la filtración para zumos transparentes y brillantes, como vimos en el caso del zumo de uva (apartado 7.3.2, página 282).

En las frutas en conserva (melocotones en almíbar, albaricoques, etc.), la degradación de las pectinas da lugar a un ablandamiento excesivo de los tejidos que disminuye la calidad del producto. Para darles buena consistencia se añaden pequeñas cantidades de cloruro cálcico al líquido de gobierno; el ion calcio forma pectatos cálcicos insolubles que endurecen los tejidos.

La celulosa también se degrada con la sobremaduración, y es importante como parte principal de la fibra dietética. En el Cuadro 8.1 vemos la proporción de fibras en diferentes frutas.

8.2.3. Ácidos en las frutas

Hidroxiácidos no fenólicos. El sabor ácido de las frutas se debe, principalmente, a los áci-

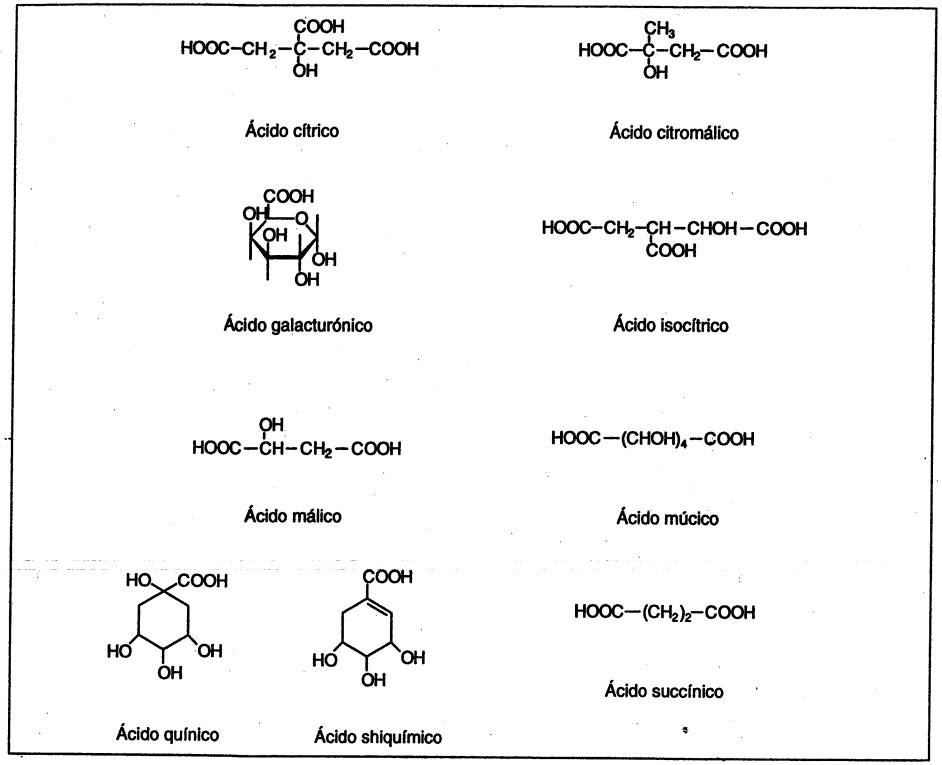


FIGURA 8.1. Ácidos de las frutas (no fenólicos).

dos malico, cítrico y quínico; otros hidroxiácidos están en proporciones pequeñas (Figura 8.1).

El ácido málico es el que predomina, llegando, en ciruelas, cerezas y algunas variedades de manzana, al 90% de los ácidos totales. En su mayor parte están en forma libre.

En la piña, guayava y otras frutas tropicales, suele predominar el ácido cítrico. En las manzanas verdes abunda el ácido quínico.

Los ácidos suelen aumentar en las primeras fases del desarrollo del fruto, para disminuir notablemente en la maduración. Esta disminución es más acusada en los albaricoques y menor en las cerezas. El ácido cítrico disminuye más rápidamente.

Ácidos fenólicos. Son, principalmente, derivados del ácido cinámico; en la Figura 8.2, vemos los más importantes.

Los ácidos hidroxicinámicos aparecen, generalmente, en forma de ésteres. Los más frecuentes en las frutas son los del ácido cafeico con el ácido quínico (ácido clorogénico).

Los ácidos fenólicos son más abundantes en las frutas verdes, sobre todo en la piel, y van disminuyendo durante la maduración. En algu-

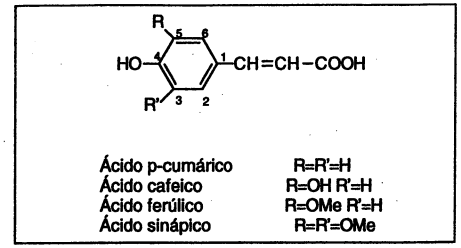
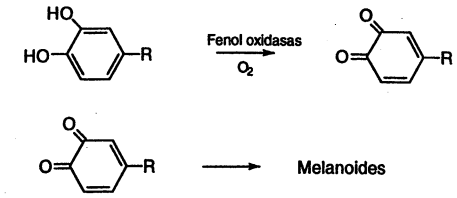


FIGURA 8.2. Ácidos hidroxicinámicos.

nas abundan más, por ejemplo en los membrillos y caquis verdes.

Los ácidos fenólicos son los responsables de la astringencia de muchas frutas, la cual desaparece en su estado de madurez. También son la causa del pardeamiento de las frutas cortadas, como se ve al cortar una manzana, y de los zumos; esto se debe a la presencia de fenol-oxidasas que transforman los fenoles en quinonas las cuales se polimerizan, dando compuestos pardos llamados melanoides por su semejanza con la melanina, el pigmento de la piel y del pelo negro (apartado 8.4.1, página 336).



Para evitar este pardeamiento, las frutas se escaldan apenas cortadas, para inactivar las oxidasas, y también se sumergen en soluciones de reductores, como bisulfito potásico o vitamina C, y de ácidos porque a pH bajos se inhibe la oxidación enzimática. Sólo 10-20 mg/l de SO_2 impiden la acción de las fenolasas.

En los zumos, la pasterización y la desaireación a vacío, evitan el pardeamiento.

8.2.4. Otros compuestos fenólicos

Como los cítricos o la uva, otras muchas frutas contienen flavonoides y catequinas.

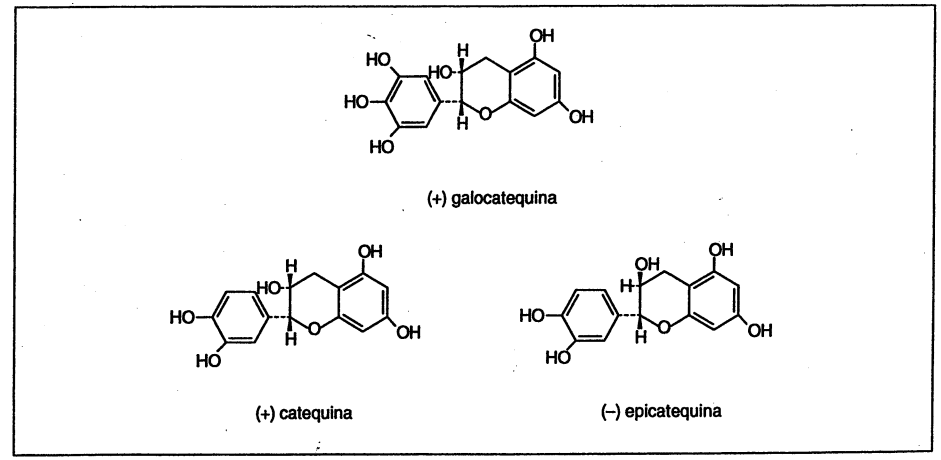


FIGURA 8.3. Catequinas de las frutas.

Los flavonoles más comunes en las frutas son el kaempferol (R=R'=H), la quercetina (R=OH, R'=H), la miricetina (R=R=OH) y la isoramnetina (R=OMe, R'=H) (Figura 7.5). Se encuentran en forma de glucósidos, y los azúcares unidos a los aglucones son, generalmente, glucosa, rammosa, galactosa, arabinosa y xilosa.

Las catequinas más comunes son la (+) catequina y la (–) epicatequina (Figura 8.3) que se encuentran en casi todas las frutas, son sustratos de oxidasas y causa de pardeamientos, y se polimerizan produciendo taninos astringentes.

Otros taninos resultan de la condensación de ácidos fenólicos como el ácido gálico y el protocatequico (Figura 8.4).

8.2.5. Lípidos de las frutas

Las semillas de las frutas de hueso son ricas en aceite. Por ejemplo, las de albaricoque tienen hasta un 51%; las de melocotón, 46%, y las de ciruela, 37%. El contenido en aceite de las semillas de los pomos es inferior; las de manzana contienen 19-23%.

Los aceites de las semillas de hueso son más saturados (indices de iodo entre 90 y 110) que los de pepitas (I.I. entre 115 y 125). En algunas fábricas se aprovecha el aceite de estas semillas.

Otros lípidos interesantes son las ceras que cubren la piel de algunas frutas, sobre todo de las manzanas, que influye en los cambios de humedad de los tejidos y es una protección frente a los insectos, hongos y bacterias.

Se han estudiado muy particularmente los lípidos de la cutícula que cubre la epidermis de las manzanas. Dichos lípidos son de dos tipos: ceras y cutina (1,5 mg y 4-5 mg por centímetro cuadrado de epidermis, respectivamente).

Las ceras, además de los ésteres de ácidos grasos con monoalcoholes de cadena larga, contienen hidrocarburos (parafinas y olefinas), ácidos grasos (normales, hidroxiácidos, etilénicos), cetonas y alcoholes (primarios y secundarios), aldehídos, terpenos superiores como el ácido ursólico, etc. Todos ellos son de peso molecular elevado y repelentes del agua.

La cutina es un polímero reticular formado por la esterificación cruzada de oxiácidos grasos que tienen uno o varios oxhidrilos en la cadena

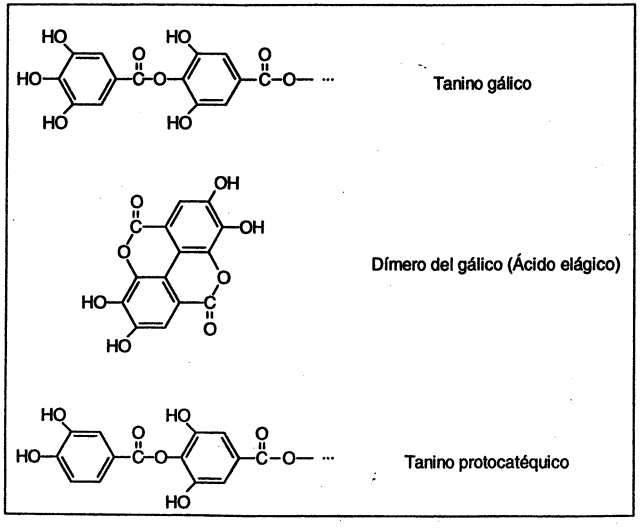
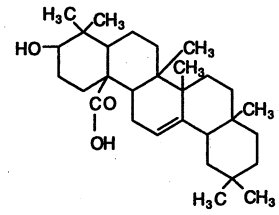


Figura 8.4. Taninos condensados.



Ácido ursólico

Otros son ácidos grasos con enlaces dobles y oxhidrilos.

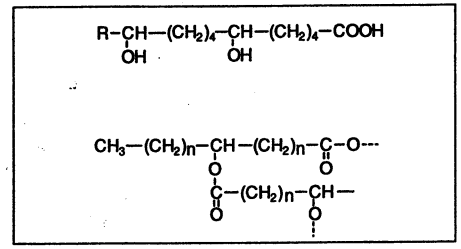


FIGURA 8.5. Estólido de la cutina.

Los polímeros llamados estólidos tienen estructuras del tipo que vemos en la Figura 8.5.

8.2.6. Colorantes de las frutas

La coloración de las frutas verdes se debe a la clorofila; los colores rojos y amarillos de los melocotones y albaricoques y de la pulpa de muchas frutas se deben, principalmente, a los carotenoides, y los colores rojos y azulados de ciruelas, fresas, cerezas y manzanas son antocianos.

Clorofila. Es el único pigmento presente en los frutos jóvenes. A medida que las frutas maduran se produce un viraje de color, como consecuencia de la desaparición de la clorofila y de la formación de los carotenoides y flavonoides propios de cada una de ellas. Cuando se alcanza la madurez, la clorofila desaparece, casi por completo, en los melocotones, albaricoques, cerezas y fresas, pero no así en algunas variedades de manzanas, peras y ciruelas, a las que proporciona un color verde característico que enmascara la presencia de otros pigmentos (apartado 4.7.1, página 146).

Antocianinas. Son glucósidos de antocianidinas cuya estructura básica vemos en la Figura 8.6.

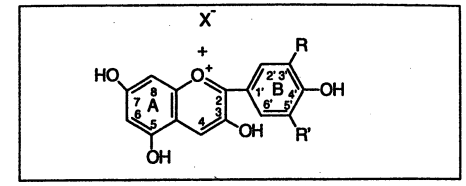


FIGURA 8.6. Antocianidinas.

En las frutas se encuentran derivados de pelargonidina (R=R'=H), delfinidina (R=R'=OH), cianidina (R=OH, R'=H), petunidina (R=OH, R'=OMe), peonidina (R=OMe, R'= H) y de la malvidina (R=R'=OMe). Los más frecuentes son los derivados de la cianidina. Las antocianinas se hallan disueltas en el jugo celular.

Los azúcares más frecuentes de las antocianinas de las frutas son glucosa, rammosa, galactosa, arabinosa y soforosa (beta-D-glucosa (1 → 2)-D-glucosa). Normalmente están ligados a los OH de las posiciones 3 y 5. Son raros los compuestos en que no está glicosidado el OH en posición 3 (ver Figura 6.11).

En general, las antocianinas se encuentran en la piel, como sucede en las ciruelas y las manzanas; pero también suelen hallarse en la porción carnosa de la fruta, como se ve en algunas variedades de cerezas. En las fresas la distribución es más uniforme.

En algunas frutas hay leucoantocianidinas, conocidas también como proantocianidinas (Figura 7.6).

Aunque son incoloras se incluyen con los pigmentos por su relación con las antocianinas y porque, en determinadas ocasiones, se transforman en compuestos que proporcionan colores rosados o rojizos a los tejidos de las frutas (Figura 7.7).

Las leucoantocianidinas encontradas en las frutas son derivados de flavan-3,4-diol. Generalmente están en forma de dímeros y ligados a catequinas (Figura 8.7).

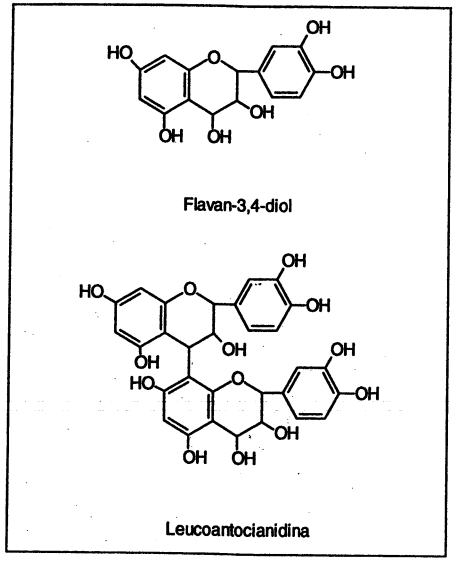


FIGURA 8.7. Flavan-3,4-diol.

En algunas variedades de peras la proporción de leucoantocianinas es elevada (hasta el 1% del peso fresco); esto da lugar a una coloración rosada, en las conservas de peras en almíbar, que desmerece su valor comercial. Esta coloración es debida a la oxidación de las leucoantocianinas para dar antocianinas (ver apartado 7.3.6, página 288).

En el apartado 4.7.4, página 148, vimos que, en las cebollas y coles encurtidas, sucede un fenómeno análogo.

Además, las leucoantocianidinas contribuyen al sabor astringente y al pardeamiento.

Las antocianinas son inestables y se alteran en los procesos de elaboración de las frutas y en el almacenamiento de los productos elaborados. Por ejemplo, en una mermelada de fresas, el vivo color de los antocianos se va transformando en un pardo rojizo, en forma parecida a lo que pasa con los vinos tintos (apartado 7.5.5, página 311).

Son más estables a pH bajos y, con el ácido ascórbico y los aminoácidos, dan complicadas reacciones de adición, degradación y polimeri-

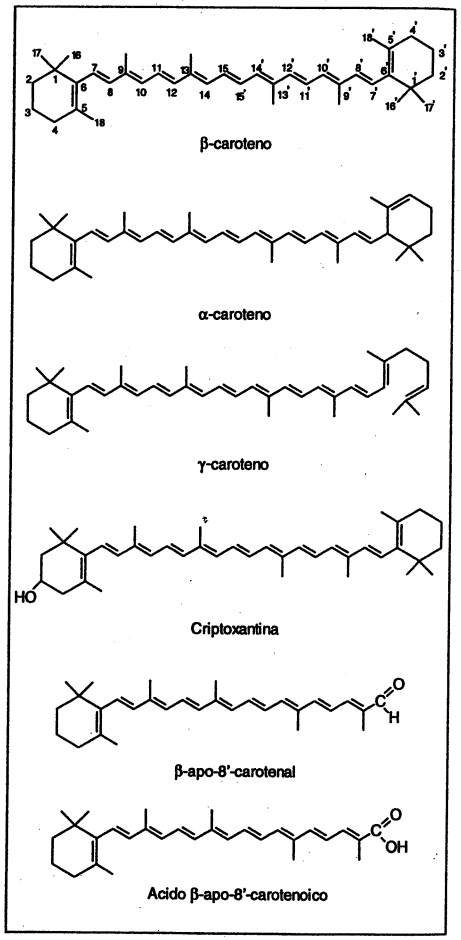


FIGURA 8.8. Estructura de carotenoides con actividad provitamina A.

zación. En la sulfitación se decoloran (apartado 7.3.5, página 283).

Carotenoides. Son responsables del color amarillo y del rojo en las frutas. Los melocotones y albaricoques son particularmente ricos en carotenoides.

En las frutas coexisten los carotenos, y sus derivados oxigenados. Estos últimos se encuen-

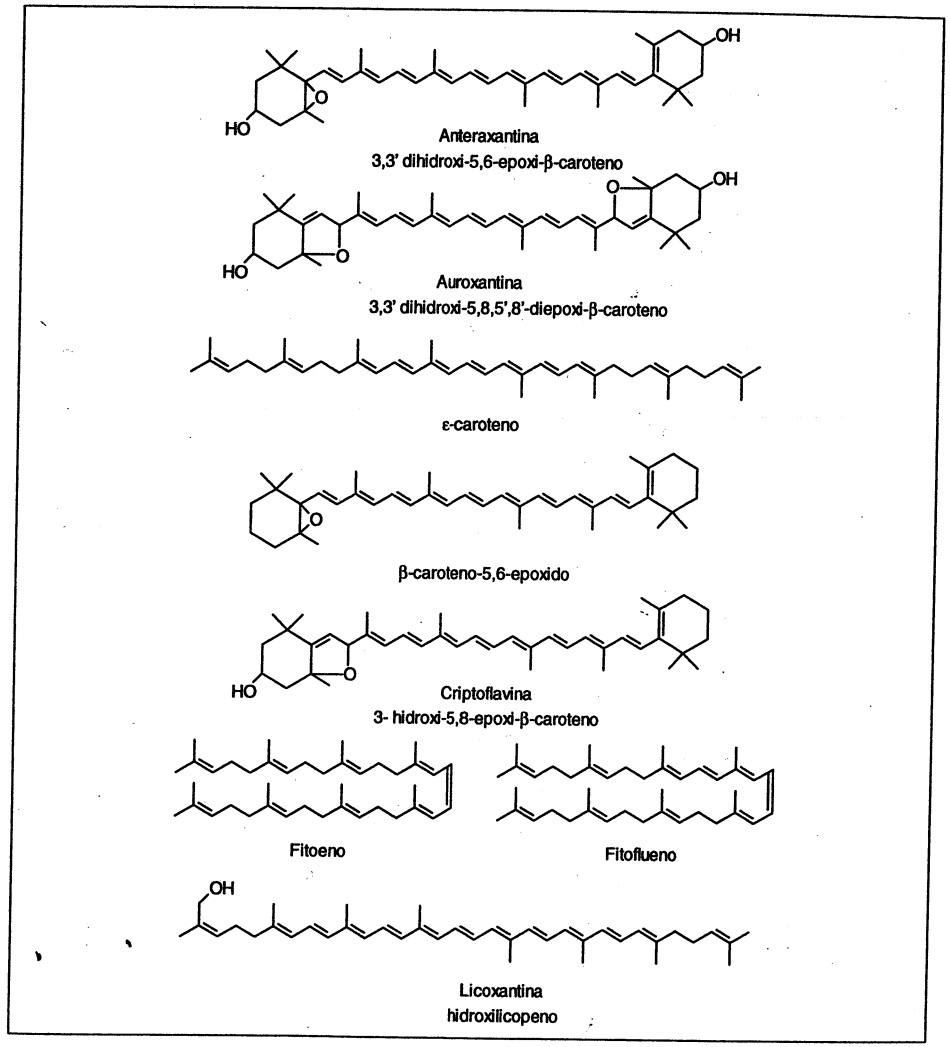


FIGURA 8.9. Estructura de algunos carotenoides encontrados en las frutas.

tran en forma libre, como ésteres o combinados con azúcares o proteínas.

Las frutas constituyen una magnífica fuente de vitamina A, beta-caroteno, gamma-caroteno, criptoxantina, beta-apo-8'-carotenal y ácido beta-apo-8'-carotenoico (Figura 8.8). En el Cuadro 8.2 se indica la actividad provitamínica A de algunos de ellos.

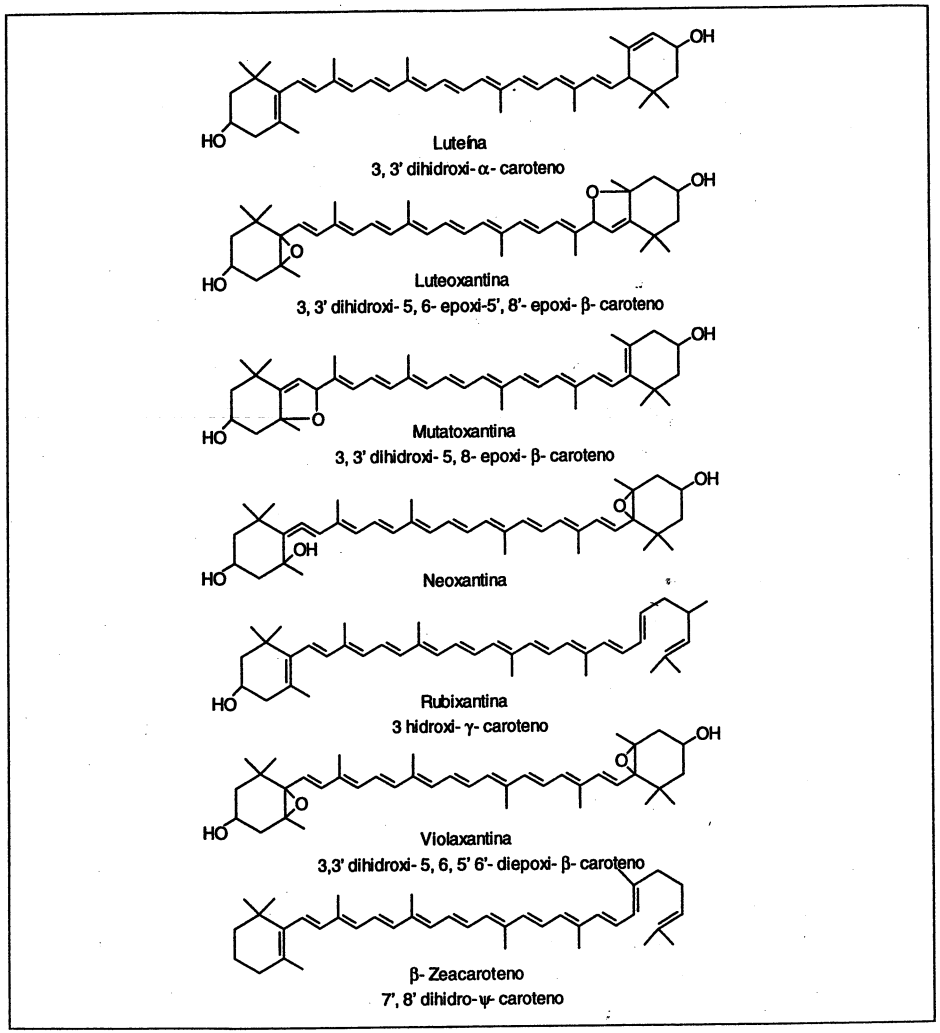


FIGURA 8.9. (Continuación).

En general, los carotenoides son más abundantes en la piel de las frutas que en la porción carnosa.

La mezcla de carotenoides de las frutas es muy compleja, aunque muchos de ellos sólo están presentes en trazas. En la Figura 8.9 vemos las estructuras de los principales.

CUADRO 8.2. Actividad provitamina A de diferentes carotenoides.

	μg correspondientes a 1 u.I. provitamina A
Beta-caroteno	0,6
Alfa-caroteno	1,13
Gamma-caroteno	1,43
Criptoxantina	1,05
Beta-apo-8'-carotenal	0,83
Vitamina A	0,3

8.2.7. Vitaminas de las frutas

Las frutas aportan una proporción relativamente importante de las vitaminas C y A, a la dieta. El contenido en vitaminas de las distintas especies de frutas es muy variable, y son también bastante grandes las diferencias entre variedades (Cuadro 8.3). Están distribuidas en forma desigual.

En general, existe un gradiente del contenido en vitamina C desde la piel, que es la parte más rica, hasta la porción carnosa próxima al hueso, que es la más pobre. En las manzanas, durante todas las fases del desarrollo, el contenido en vitamina C de la piel es de tres a cinco veces mayor que el de la pulpa. Son más ricas en vitamina C las variedades coloreadas, las de verano y las frutas expuestas al sol.

En la piña, en cambio, la parte central o corazón es más rica en vitamina C.

En general, durante el crecimiento y desarrollo de las frutas, la cantidad de vitamina C desciende con la maduración.

En la elaboración industrial de las frutas es muy importante evitar las pérdidas de vitamina C; éstas pueden producirse principalmente por lavado o por oxidación. Los lavados de las frutas troceadas, el escaldado en agua caliente, y los líquidos de gobierno disuelven una parte importante de la vitamina C y el escaldado con vapor produce menos pérdidas; por otra parte, en todo el proceso, hay que evitar el oxígeno y la contaminación con metales, mediante etapas de desaireación e instalaciónes de acero inoxidable.

En algunos procesos, se utiliza el pelado químico, con sosa y detergentes, para soltar la piel y eliminarla con duchas; esta operación produce pérdidas de vitaminas de las capas exteriores comestibles.

La vitamina B_1, que es escasa en las frutas, se destruye totalmente por los tratamientos con bisulfito o SO_2.

CUADRO 8.3. Composición en vitaminas de la porción comestible de las frutas.

	Vitamina C (mg/100 g)	Beta-caroteno (mg/100 g)	Tiamina (μg/100 g)	Riboflavina (μg/100 g)	Ácido fólico (μg/100 g)	Niacina (mg/100 g)	Ácido pantoténico (mg/100 g)
Melocotones	9-76	0,3-16,4	10-120	10-120	1-18	0,3-1,0	0,04-0,07
Albaricoques	6-100	0,3-4,8	10-60	30-130	1-4	0,5-1,05	0,3
Ciruelas	3-99	0,05-0,6	20-200	20-90	2	0,3-0,5	0,12-0,24
Cerezas	4-28	0,12-0,76	20-60	20-60	5-7	0,2-0,5	0,1
Manzanas	0,5-40	0,02-0,09	20-120	3-50	1-4	0,1-0,7	0,03-0,2
Peras	0,5-23	0,01-0,19	10-90	10-100	2	0,1-0,5	0,02-0,5
Fresas	20-100	0,03-0,42	20-50	20-100	2-10	0,2-1,1	0,1-0,5

8.2.8. Aromas de las frutas

Una de las causas más importantes de la alta apreciación de las frutas es su aroma.

Junto con el color, el aroma es una de las características organolépticas más atractivas de las frutas que se debe a una compleja mezcla de componentes volátiles, en la que algunos están en muy pequeña proporción pero contribuyen, decisivamente, a la sensación aromática específica del conjunto.

La proporción de componentes aromáticos en las frutas es muy pequeña, generalmente inferior a 100 mg/Kg.

En ellos abundan notablemente los ésteres, muchos con aromas frutales típicos, y también alcoholes, ácidos, aldehídos, cetonas, lactonas y derivados terpénicos.

La sensibilidad humana a los aromas de las frutas es asombrosa; así, en las manzanas, el olor a fruta madura se debe, principalmente, a la presencia de 2-metilbutirato de etilo, cuyo umbral de detección es solamente del orden de 0,0001 mg/l (en solución acuosa). En una fase anterior de maduración, predominan el hexanal y el 2-hexenal, cuyos umbrales son 0,005 y 0,017 mg/l, respectivamente.

La identificación de los componentes de un aroma ha sido siempre un problema difícil, por la variedad de las especies químicas implicadas y por el gran número de ellas en cada aroma (varios centenares en casi todos los casos). Con los métodos clásicos de la química, se llegaba a identificar unas pocas pero, con el desarrollo de la cromatografía gas-líquido acoplada a los espectógrafos de masas, la identificación de centenares de compuestos se hace con bastante facilidad.

Así, hoy se conocen los componentes de muchos aromas cuyas listas ocupan varias páginas de las revistas. En las frutas, unos pocos compuestos dan el tono principal del aroma, (por ejemplo el acetato de isoamilo y el propionado y butirato de amilo en los plátanos), pero el acento o matiz del aroma natural es completado por un conjunto de compuestos que pueden estar en cantidades pequeñas.

En el Cuadro 8.4 vemos los componentes principales de algunos aromas de frutas y en el Cuadro 8.5, como ejemplo, la compleja composición del aroma de melocotón que actualmente se conoce.

Hay muchos compuestos comunes en aromas de frutas distintas: alcoholes de seis carbonos, saturados e insaturados, aldehídos de 2 a 8 carbonos, lactonas de 4 a 10 carbonos y, sobre todo, ésteres (acetatos, propionatos, butiratos, etc., de alcoholes de 2 a 6 carbonos).

En los procesos industriales, los aromas se pierden en gran parte por evaporación o se alteran por el calor, con grandes cambios en el perfil odorífero. Para corregir estas faltas, en algunos productos, se usan aromas artificiales.

La fracción aromática de las distintas frutas suele obtenerse por destilación, en condiciones suaves, de la pulpa triturada, y condensación

CUADRO 8.4. Compuestos más característicos de los aromas de algunas frutas.

Melocotón	Gamma-decalactona y otras gamma y delta lactonas 3-Octenoato de etilo Benzaldehído-Alcohol bencílico
Albaricoque	Acetatos y butiratos de C2 a C6 alquilos Mirceno, geranial (E)-2-hexenal
Manzanas	2-metil butirato de etilo y otros ésteres Hexanal, (E)-2-hexenal
Peras	(E,Z)-2,4-Decadienoato de etilo (E,Z)-2,4-Decadienoato de butilo
Piña	Gamma-butirolactona Butirato de etilo Butirato de isoamilo
Plátanos	Acetato de isoamilo Acetato de amilo Butirato de amilo Acetato de butilo Eugenol

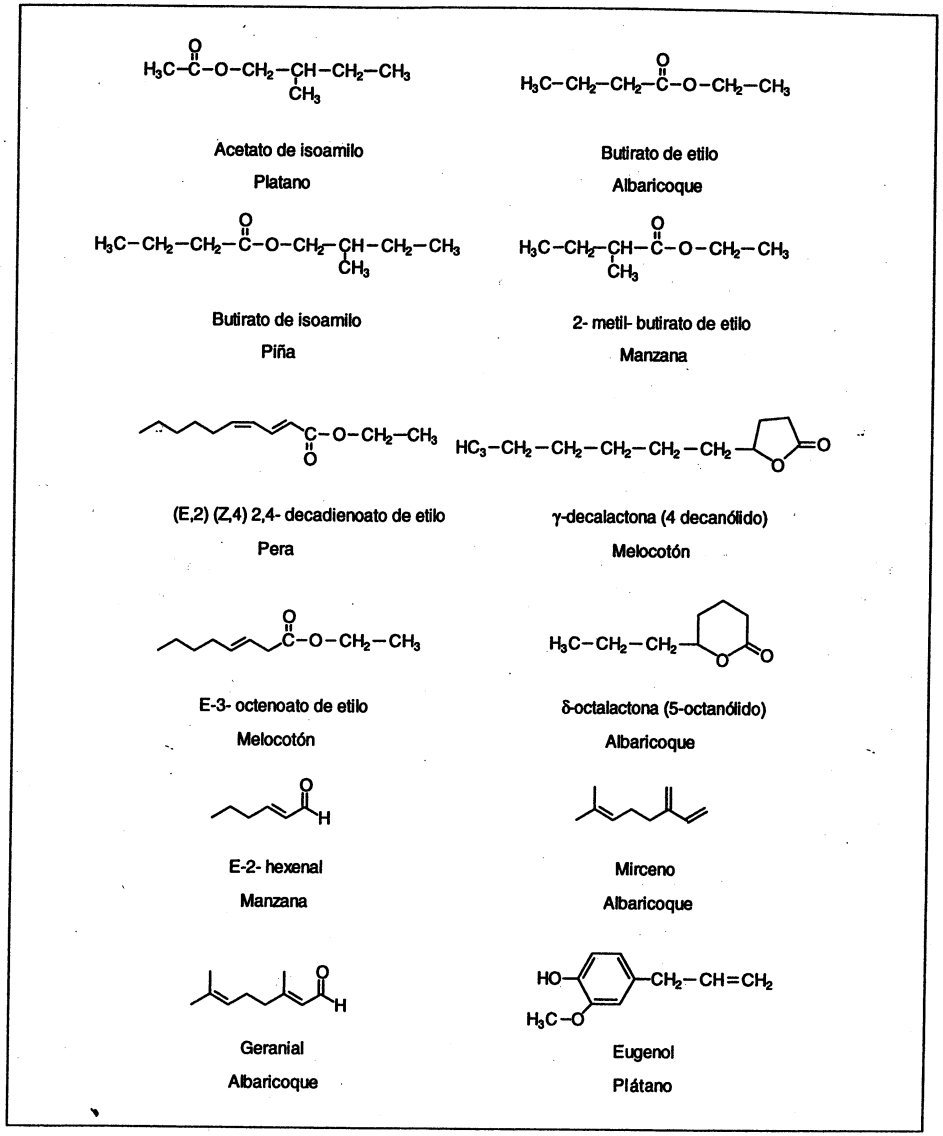


FIGURA 8.10. Estructuras de algunos componentes típicos de aromas naturales de frutas.

de los volátiles y del agua evaporada, a temperatura baja. El condensado acuoso se extrae con éter o con pentano, que se evaporan cuidadosamente para obtener el resto aromático. Hay una técnica de destilación-extracción en la cual se destila simultáneamente la pulpa y el disolvente y la extracción se realiza en la fase de vapor que se condensa continuamente (Aparato de Likens-Nickerson).

Los aromas obtenidos se analizan por cromatografía gas- líquido acoplada a espectógrafo de masas (GLC-MS). De cada pico del cromatograma GL, se obtiene un espectro de masas que, en la mayor parte de los compuestos, permite la identificación; en otros casos, hay que separar una cantidad suficiente para realizar otros espectros (IR y RMN principalmente). En la Figura 8.10 vemos algunas estructuras de aromas naturales. Una vez conocidos los componentes de muchas mezclas aromáticas, se ha logrado la síntesis industrial de gran parte de ellos y, en otros casos, su obtención comercial de fuentes naturales.

Actualmente, existen en el mercado mezclas de compuestos sintéticos que imitan muy bien a los aromas naturales; estas mezclas contienen pocos productos (mientras que las naturales tienen cientos de ellos) y no tienen el acento o matiz aromático exacto, pero son agradables a los sentidos y tienen mucha aceptación.

En muchos casos, los componentes son productos naturales obtenidos de fuentes naturales, por ejemplo el citral (mezcla de geranial y neral) que se obtiene por destilación de la hierba limonera (lemongrass, Cymbopogon flexuosus); en otros, son obtenidos por síntesis, por ejemplo el acetato de isoamilo de los plátanos y numerosos otros ésteres y lactones, alcoholes y aldehídos. En otros casos, los científicos que investigan sobre aromas han descubierto compuestos, no naturales, que imitan muy bien a algunos aromas; por ejemplo el fenoxiacetato de etilo imita muy bien el aroma de piña y el 3-fenil-2-epoxi-butenoato de etilo imita al de la fresa y se utilizan, en mezclas artificiales, para bebidas, confitería, etc. (Figura 8.11).

Hay empresas químicas que ofrecen, en sus catálogos, más de cien aromas artificiales, desde la de albaricoque a la de cebolla frita, salmon ahumado o cognac. La mayor parte de estas mezclas se mantienen secretas y otras pueden verse en la literatura de patentes.

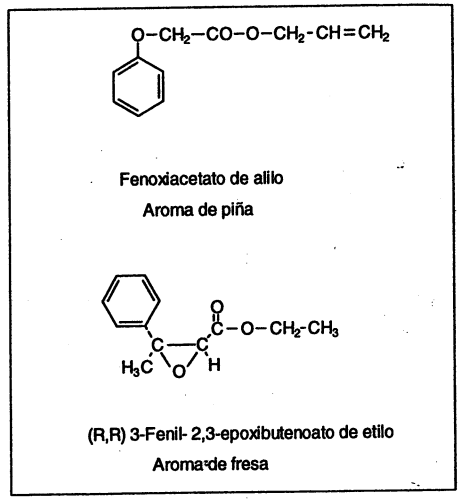


FIGURA 8.11. Compuestos que imitan aromas.

CUADRO 8.5. Componentes encontrados en el aroma del melocotón.

Hidrocarburos	Alcoholes
1-Noneno	Etanol
1-Deceno	n-Hexanol
$C_{21}H_{44}$	(E)2-hexen-1ol
$C_{23}H_{48}$	(Z)3-hexenol
$C_{25}H_{42}$	Alcohol bencílico
Xileno	Alcohol furfurílico
Naftaleno	
Metilnaftaleno	
1,2-dihidro-1,1,6-trimetilnaftaleno	
1,2,3,4-tetrahidro-1,1,6-trimetilnaftaleno	

Aldehídos y cetonas	Ácidos
Etanal	Acético
Isopentanal	Isovalérico
Hexanal	Hexanoico (Caproico)
(E)-3-hexenal	Palmítico
(Z)-3-hexenal	Benzoico
(E)-2-hexenal	
(Z)-2-hexenal	
Nonanal	
(E)(E)-2-4-decadienal	
Benzaldehido	
Furfural	
Acetona	
3-Ionona	
Dihidroionona	
3-nonen-2-ona	

Terpenoides	Componentes varios
Alfa-bergamoteno	Alfa-pirona
Carvomentenal	6-pentil-alfa-pirona
Alfa-felandreno	2-pentilfurano
Beta-felandreno	Eugenol
Geraniol	Metileugenol
Hotrienol	Benzotiazol
Limoneno	
Linalool	
(Z)-Beta-ocimeno	
Alfa-terpineno	
Gamma-terpineno	
Alfa-terpineol	
Terpinoleno	

Ésteres	Lactonas
Formiato de hexilo	Gamma-valerolactona
Acetato de metilo	Gamma-hexalactona
Acetato de etilo	Gamma-heptalactona
Acetato de pentilo	Gamma-octalactona
Acetato de isopentilo	Delta-octalactona
Acetato de hexilo	Gamma-nonalactona
Acetato de (Z)-3-hexenilo	Gamma-decalactona
Acetato de (E) 3-hexenilo	Delta-decalactona
Acetato de (E) 2-hexenilo	Gamma-dodecalactona
Acetato de bencilo	Delta-dodecalactona
Butirato de (Z)-3 hexenilo	
Isovalerato de metilo	
Palmitato de etilo	
Palmitato de isopropilo	
Benzoato de etilo	
Benzoato de hexilo	
Benzoato de (Z)3-hexenilo	
Salicilato de metilo	
Salicilato de hexilo	
Salicilato de bencilo	
Ftalato de dibutilo	
Ftalato de bis (etil-hexilo)	

8.2.9. Compuestos nitrogenados en las frutas

Las frutas son pobres en proteínas y otros compuestos nitrogenados (entre 0,1 y 1,3%, expresados como N × 6,25). Aproximadamente, el 50-70% son proteínas y el 60% del N soluble, es de aminoácidos. Así pues, desde el punto de vista de la nutrición proteica, las frutas tienen poco valor.

La concentración en nitrógeno es mayor en los frutos jóvenes y disminuye paulatinamente en los frutos maduros, pero la cantidad total de nitrógeno por fruto aumenta, a medida que aumenta el peso del mismo.

Las proteínas, en su mayor parte enzimáticas, son características de especies y variedades, y sus pautas electroforéticas son típicas; por esta razón, por electroforesis, se pueden identificar las frutas de un zumo o conserva o detectar fraudes.

Los aminoácidos también son típicos de cada especie frutal y se pueden identificar por cromatografía de lámina delgada bidimensional, que también sirve para detectar fraudes (ver apartado 6.11, página 273). Varios de ellos no son usuales y sólo se han detectado en algunas especies frutales; en la Figura 8.12 vemos sus estructuras.

Es interesante la ausencia de prolina en las fresas; como está presente en las otras frutas, su investigación puede ser útil para la detección de adulteraciones en sus elaborados. También, la presencia de derivados de la isatina en las ciruelas, a las que parece ser debida su acción laxante.

ESQUEMA 8.1. Componentes principales de las frutas y su significación tecnológica*.

Azúcares	Fructosa Glucosa Sacarosa	Dulzor. Valor calórico. Aumentan con la maduración. Con los aminoácidos dan polímeros pardos (pardeamiento de Maillard).
Ácidos	Málico Cítrico	Acidez. Bajan con la maduración.
Compuestos fenólicos	Ácido cafeico Taninos	Astringencia. Bajan con la maduración. Pardeamiento enzimático (por las fenolaxidasas).
Polisacáridos	Almidón Pectinas	Dan consistencia firme a los frutos. Se hidrolizan con la maduración.
Aminoácidos	Varios	Con los azúcares dan el pardeamiento de Maillard. Algunos sirven como índices analíticos de adulteraciones.
Colorantes	Clorofila (manzanas, etc.) Carotenoides (melocotones, etc.) Antocianos (fresas, ciruelas, etc.)	En frutas verdes. Se degrada en la maduración. En frutas amarillas y rojizas. Se degrada por oxidación, en los productos industriales (deshidratados principalmente). En frutas rojas-azuladas. Inestables. Pardean, por oxidación y polimerización (pulpas, mermeladas, zumos).
Vitaminas	Vitamina C Provitaminas A	Bajan en la madurez. Se pierde, en los procesos, por oxidación y por disolución en las fases de escaldado y lavados. Como los carotenoides.
Aromas	Complejos	Aumentan en la madurez. Pérdidas en la concentración de zumos, alteraciones en los tratamientos térmicos.
Varios	Ácidos Fenoles Almidón Pectinas Clorofila	Su degradación se exalta en el climaterio respiratorio.
Varios	Azúcares Carotenoides Anitocianos Aromas	Su biosíntesis se exalta en el climaterio respiratorio.

* Procesos más importantes: Conservas; zumos pasterizados o concentrados; frutas deshidratadas; pulpas esterilizadas; mermeladas, etc.

8.3. Metabolismo de las frutas después de la recolección

Las frutas, al ser recolectadas, quedan separadas de su fuente natural de nutrientes, pero sus tejidos todavía respiran y desarrollan actividades metabólicas, cuya energía se obtiene de la oxidación de azúcares y de otros sustratos, como ácidos orgánicos, con formación de CO_2 y de agua.

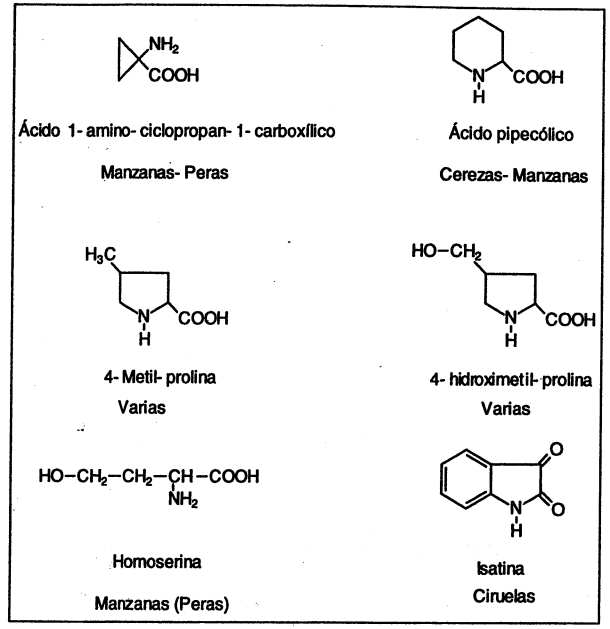


Figura 8.12. Algunos aminoácidos insólitos, encontrados en frutas.

Estos procesos tienen gran importancia porque inciden en los cambios que se producen durante el almacenamiento, transporte y comercialización, y su conocimiento es fundamental para desarrollar técnicas adecuadas para la conservación post-recolección, de modo que la fruta puede ponerse en el mercado, en la época comercialmente más favorable, en condiciones de calidad.

8.3.1. La respiración

La magnitud de la respiración se mide por el CO_2 desprendido por kilogramo de fruta y por hora. La intensidad respiratoria es muy distinta entre unas frutas y otras, y constituye un buen índice del tiempo que pueden conservarse después de recolectadas. Valores elevados indican una vida corta en el almacenamiento.

La intensidad respiratoria de las frutas, que disminuye durante su desarrollo en el árbol, continua descendiendo después de su recolección. En algunas especies, después de alcanzar un mínimo, hay un aumento, más o menos rápido, de la intensidad respiratoria hasta alcanzar un máximo, conocido como *pico climatérico*, después del cual disminuye de nuevo. Esta disminución corresponde al comienzo de la senescencia. En general, la calidad óptima de las frutas se alcanza en un intervalo de tiempo, más o menos estrecho, alrededor del pico climatérico (Figura 8.13).

Las frutas que tienen este proceso respiratorio se denominan climatéricas y, normalmente, se recolectan antes del citado pico, de forma que terminan de madurar fuera del árbol.

El climaterio es el período, en la vida de ciertas frutas, durante el cual se inician una serie de cambios bioquímicos por la producción de etileno, marcando el cambio del desarrollo

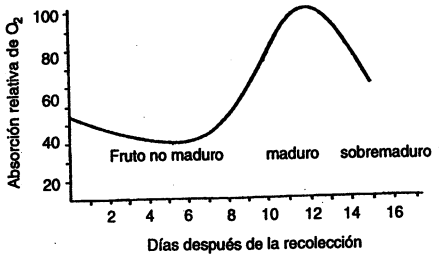


FIGURA 8.13. Modelo climatérico de respiración.

a la senescencia, que llevan consigo un aumento en la respiración y conducen a la maduración. El etileno, producido por el propio fruto, es una hormona vegetal que acelera los cambios metabólicos.

Son frutas climatéricas: los melocotones, albaricoques, ciruelas, manzanas, peras, plátanos, aguacate, chirimoya, mango, papaya, etc. Son no climatéricas la naranja, la uva, la piña, la fresa, cerezas, melones, etc.

El climaterio también tiene lugar si las frutas permanecen en el árbol, pero entonces el proceso es más lento. Las frutas climatéricas maduradas en el árbol son de mejor calidad pero, para la distribución comercial, se recolectan antes, para evitar las pérdidas que se producirían porque el período de conservación de la fruta madura es más corto.

Durante el climaterio se producen, como se ha indicado, una serie de cambios, algunos de los cuales son perceptibles por los sentidos. Tales son los de color, textura, dulzor, astringencia, sabor y aroma, pero simultáneamente tienen lugar otros que no son notorios, como la síntesis de ARN y de proteínas. Las proteínas formadas en el climaterio corresponden a las enzimas requeridas para producir los cambios indicados.

La frutas cuya actividad respiratoria es mayor sobremaduran y se deterioran más pronto; por ejemplo, el aguacate produce 12 veces más CO_2 que la manzana y su vida comercial es 8 veces menor. Un kilo de aguacates produce entre 350 y 400 mg de CO_2 en una hora a 25 °C y un Kg de manzanas produce 25-40 mg; el aguacate se estropea en una semana y la manzana dura de 5 a 10 semanas.

Pero la actividad respiratoria depende mucho de la temperatura de almacenamiento, doblándose o triplicándose al aumentar 10 °C Por ejemplo los plátanos doblan su producción de CO_2 al pasar de 20 °C a 30 °C, en la cámara de almacenamiento. Del mismo modo, las bajas temperaturas retrasan el climaterio.

También se puede bajar la actividad respiratoria y aumentar la vida de almacenamiento, modificando la atmósfera de la cámara: bajando la proporción de O_2 y la del etileno desprendido por los mismos frutos, y aumentando la de CO_2.

8.3.2. Cambios durante la maduración y el climaterio

Tanto en el árbol como en la postrecolección, se producen cambios metabólicos importantes en los frutos; estos cambios se aceleran durante el climaterio.

Azúcares. En general, al principio del almacenamiento de las frutas hay un aumento de la proporción de la sacarosa y de azúcares reductores, coincidiendo con la hidrólisis del almidón. Después de alcanzar un máximo, el contenido en azúcares reductores apenas varía, mientras que el de sacarosa disminuye sensiblemente. Las velocidades de dichas variaciones dependen del grado de madurez a que han sido recolectadas.

Pectinas. La textura de las frutas depende, en gran parte, de las pectinas que contienen. En algunas, como la manzana, la consistencia disminuye lentamente, pero en otras, como las peras, la disminución es muy rápida. Las variaciones en la consistencia son debidas a la disminución del contenido en protopectina, que se transforma en pectina soluble, con lo que la pectina total no varía. Sólo cuando se alcanza la sobremaduración disminuye sensiblemente la pectina total, debido a que la pectina soluble se degrada a ácido galacturónico. Así, por ejemplo, en las manzanas sobremaduras el contenido en ácido galacturónico es hasta diez veces mayor que en las manzanas en estado normal de madurez.

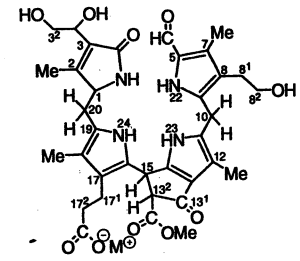
Almidón. En general, durante el almacenamiento de las frutas desaparece prácticamente todo el almidón que contienen en el momento de su recolección.

Ácidos. Los ácidos alifáticos, sobre todo el málico y el cítrico, van disminuyendo con la maduración y también los ácidos fenólicos y otras sustancias fenólicas y tanoides, que se metabolizan a partir de un cierto grado de madurez. Esto produce la desaparición del sabor agrio y de la astringencia, para dar lugar al sabor suave y al equilibrio dulzor-acidez de los frutos maduros.

Vitamina C. En general, las frutas pierden vitamina C cuando maduran en el árbol y durante el almacenamiento; en este caso, la pérdida depende mucho de la temperatura, siendo mucho menor a temperatura cercana a 0 °C

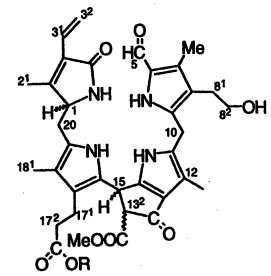
Colorantes. La clorofila va desapareciendo con la maduración pero no se conoce bien la pauta metabólica de su degradación, porque los metabolitos intermedios son extraordinariamente fugaces y difíciles de aislar.

En 1991, científicos de la ETH de Zurich, aislaron el primer eslabón que se conoce, RP-14-3K y en 1995 se ha identificado otro al que llaman formilbilinona.



"RP-14" (K sal): $M^{\oplus}=K^{\oplus}$

(Krautler *et al*)



1a R= H
1b R= CH_3

Formilbilinona aislada a partir de *Liquidambar styraciflua y L. orientalis* (Iturraspe y Moyano)

Al mismo tiempo aparecen los carotenoides o los antocianos, según los casos.

Aromas. Durante la maduración, se sintetizan los componentes volátiles característicos de cada fruta, y esta síntesis se acelera durante el climaterio; al final de este período es cuando aparece la plenitud del aroma.

Las pautas biosintéticas de los aromas sólo son conocidas en algunos casos; los aldehídos insaturados, como el hexenal derivan de la oxidación de los ácidos linoleico y linolénico y luego son reducidos a aldehídos saturados y alcoholes y éstos esterificados. También por beta-oxidación de ácidos grasos se obtienen ácidos saturados e insaturados y sus ésteres (Figura 8.14).

Los componentes terpenoides proceden de la ruta del ácido mevalónico, común a plantas y animales para terpenos y esteroides (Ver cualquier tratado de bioquímica) (Figura 8.14).

Los aminoácidos, por desaminación y descarboxilación, dan aldehidos de los que derivan alcoholes, ácidos y ésteres (Figura 8.14). Así, de la leucina se deriva el acetato de amilo, en los plátanos, y otros ésteres.

Algunos otros componentes de aromas como el eugenol (Figura 8.10) se derivan de los fenilpropenoides precursores de la lignina.

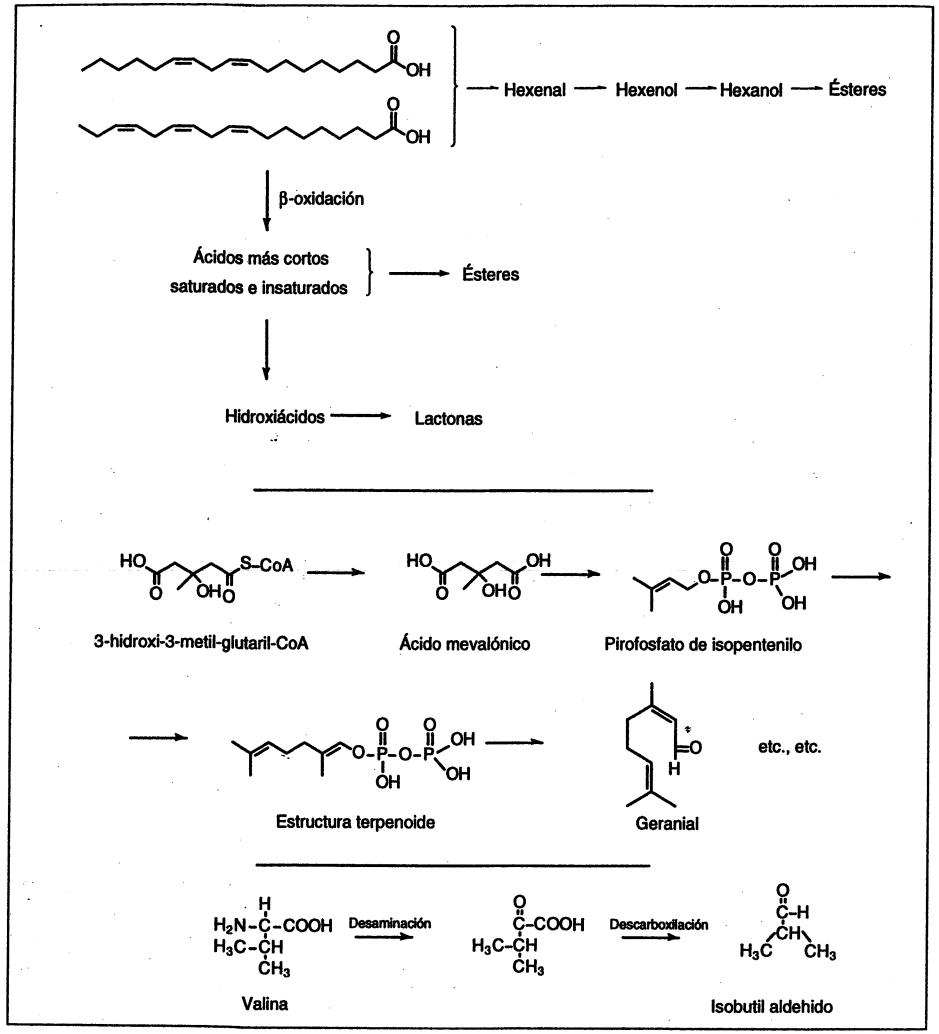


FIGURA 8.14. Esquemas biosintéticos de aromas.

Otros componentes. El contenido en proteínas de las frutas aumenta al comienzo del almacenamiento y después disminuye lentamente; durante el climaterio, aumenta la actividad de algunas enzimas.

Durante el almacenamiento de las manzanas y otras frutas, se produce un aumento del contenido en ceras de la piel; el contenido máximo se alcanza en el momento de pico climatérico.

8.3.3. El almacenamiento post-recolección en cámaras con atmósfera controlada

Por la importancia económica de las frutas, es de gran interés aumentar su período de comercialización. Siendo el climaterio y los cambios que le acompañan los que conducen al envejecimiento o senescencia, la prolongación de la conservación puede lograrse controlando este proceso. Puesto que en la respiración se consume oxígeno y se produce anhídrido carbónico, modificando adecuadamente la composición de la atmósfera, en la cámara de almacenamiento, puede inhibirse parcialmente el proceso respiratorio y, por tanto, prolongarse la vida de las frutas.

Para la conservación en atmósfera controlada, se aumenta la proporción de CO_2 o se disminuye la de O_2, pero la concentración de O_2 no puede ser inferior a determinados valores, a fin de evitar la respiración anaerobia.

La respiración anaerobia produce alteraciones metabólicas con aparición de aromas extraños (off flavors), a "viejo" o a "rancio", coloraciones anómalas y maduración defectuosa.

Muy importante es, también, la concentración de etileno en la atmósfera de la cámara. Este gas constituye un caso especial pues se forma durante el proceso de maduración de muchas frutas y se considera como la hormona natural de la maduración.

El tratamiento de las frutas con etileno estimula la respiración de las mismas, acelerando la maduración.

Las respuestas de las frutas al tratamiento con etileno difieren según se trate de climatéricas o de no climatéricas. En las frutas climatéricas, el etileno debe aplicarse antes de que se inicie el climaterio, ya que el efecto que produce es el adelantamiento del mismo, sin modificar apenas el máximo de la actividad respiratoria. En las no climatéricas, el tratamiento puede hacerse en cualquier momento y el estímulo de la respiración que se produce es tanto más importante cuanto mayor sea la proporción de etileno en la atmósfera. El efecto más notable es la degradación de la clorofila en la piel, y la síntesis de carotenoides y se usa mucho para colorear las naranjas de primera temporada.

Existe un tipo de atmósfera controlada, denominado almacenamiento "a vacío parcial", "a presión subatmosférica" o "hipobárico", en el que se reduce la presión de la cámara y, por consiguiente, la concentración de oxígeno. Por este método se aumenta también la difusión del etileno de los tejidos, contribuyendo todo ello a prolongar la vida de la fruta en el almacenamiento.

En las cámaras hipobáricas se inyectan, periódicamente, pequeñas cantidades de aire para reponer la concentración de oxígeno.

La otra variable importante es la temperatura de la cámara.

El proceso respiratorio puede controlarse con la temperatura de almacenamiento puesto que, en un intervalo aproximado entre 5 y 30 °C, la intensidad respiratoria depende de ella. Cada especie de fruta tiene una temperatura de almacenamiento con la cual se puede obtener la mejor calidad, así como una temperatura mínima por debajo de la cual se producen alteraciones que la merman extraordinariamente. En el Cuadro 8.6 se indican las temperaturas de almacenamiento de algunas frutas.

Las temperaturas mínimas difieren ligeramente de unas variedades a otras. Así, por ejemplo, algunas variedades de manzanas pueden almacenarse a 1 °C, mientras que otras

CUADRO 8.6. Temperaturas de almacenamiento de las frutas y tiempos de conservación.

	Temperatura (°C)	Tiempo de conservación (semanas)
Manzanas	0-4	12-32
Peras	-1-1	8-28
Melocotones	-1-1	2-4
Albaricoques	-1-1	1-3
Ciruelas	-0,5-1	2-8
Cerezas	-1-0	2-5
Fresas	0-1	1-2

por debajo de 4 a 5 °C ya sufren los daños del frío.

Las peras, para que desarrollen su buena calidad, deben recolectarse antes de que maduren en el árbol y almacenarse después a bajas temperaturas. Es curioso que algunas variedades de pera no maduran a menos que se expongan a bajas temperaturas. Ello parece ser debido a que así se estimula la biosíntesis de etileno el cual es necesario para activar las enzimas que intervienen en el proceso de maduración.

Las temperaturas demasiado bajas producen manchas en la piel, pardeamientos, maduración imperfecta, falta de desarrollo de aroma y color, etc.

Finalmente, es necesario el control de la humedad, a un nivel alto, para evitar la desecación pero cuidando el peligro de desarrollo de hongos y bacterias.

Algunos productos (auxinas, giberelinas, citoquininas, el 2-cloretil-fosfonato de etilo, etc.) aceleran la maduración, pero su uso no es extensivo; los tres primeros tipos son hormonas vegetales y el último produce etileno.

Así pues, las condiciones decisivas que hay que controlar son: el O_2, el CO_2, el etileno, la temperatura y la humedad. La combinación adecuada de sus valores permite el máximo período de almacenamiento y la mejor calidad final. Además, dichos valores pueden ir cambiándose, durante todo el proceso de maduración, con una programación temporal adaptada a cada circunstancia; por ejemplo, promoviendo el climaterio en el momento deseado, según la demanda del mercado. Cada especie de fruta, cada cultívar, y cada condición climática y de cultivo, exigen unos valores específicos de todas las variables, una programación adecuada y un estado de maduración diferente para realizar la recolección. En muchos casos, no se dispone de estos conocimientos o no están suficientemente divulgados, con graves perjuicios comerciales. Es necesario un fuerte incremento de la I + D, en este sector, para corregir esta situación.

8.4. Alteraciones producidas en las frutas, durante los procesos industriales y durante el almacenamiento de los productos elaborados

A partir de las frutas se obtienen muy diversos productos, tales como conservas, jaleas y mermeladas, zumos y néctares y alimentos deshidratados. La industrialización permite disponer de ellas, en forma de derivados, cuando no es posible el suministro en fresco, y también el aprovechamiento completo de las cosechas que no pueden ser absorbidas por el mercado para el consumo directo.

En los procesos de elaboración se producen modificaciones de sus componentes que afectan sensiblemente a las propiedades organolépticas, tales como textura, color, sabor y aroma, y también a su valor nutritivo. Estas modificaciones pueden incrementarse en el almacenamiento de dichos productos.

8.4.1. Pardeamiento enzimático

El pardeamiento enzimático se hace patente, de forma inmediata, cuando las frutas son peladas, cortadas o trituradas y sus tejidos se exponen al contacto del oxígeno del aire. A él se deben también las coloraciones pardas que aparecen en las frutas frescas, como consecuencia de golpes o de los daños fisiológicos ocasionados en su almacenamiento, y el oscurecimiento de los zumos.

Se debe a la oxidación de los compuestos fenólicos de las frutas. La enzima responsable del pardeamiento se denomina polifenoloxidasa, polifenolasa o fenolasa o, de acuerdo con The Enzyme Commission, *o*-difenol-oxígeno-oxirreductasa. Se trata, pues, de una oxirreductasa en la que el oxígeno molecular actúa como aceptor de hidrógeno.

Como sustratos de la reacción sirven los numerosos compuestos fenólicos existentes en las frutas, como el ácido clorogénico, las catequinas, las leucoantocianidinas, las antocianinas y los flavonoides.

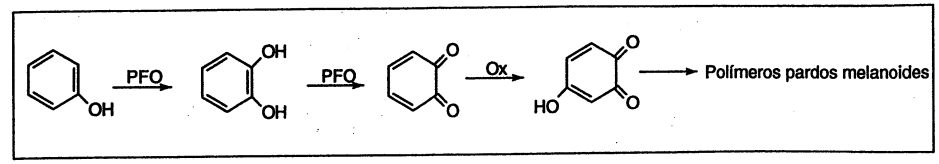


FIGURA 8.15. Reacciones de pardeamiento enzimático.

La polifenoloxidasa cataliza dos tipos de reacción, una en la que los compuestos monofenólicos se transforman en difenoles, y otra en la que los *o*-difenoles presentes, o formados en la reacción anterior, pasan a quinonas (Figura 8.15). Las quinonas así formadas dan lugar a hidroxiquinonas inestables que se polimerizan. Estos polímeros experimentan, posteriormente, oxidaciones no enzimáticas, en las que se forman compuestos coloreados característicos (melanoides).

El ácido clorogénico (apartado 8.2.3, página 315) es el sustrato principal del pardeamiento enzimático en las frutas.

Esta misma reacción sucede, en el hombre y en muchos animales, oxidando y polimerizando la tirosina para dar la melanina, que da el color negro al pelo, a la piel y a la tinta de los calamares. A los polímeros pardos análogos, que se forman en las frutas y otros vegetales, se les llama melanoides y están relacionados con la defensa contra los hongos.

Las fenolasas son metaloenzimas que contienen Cu^{2+} como grupo prostético y son activas a pH comprendidos entre 5 y 7.

Para controlar o impedir el pardeamiento se puede recurrir a distintos métodos, dependiendo del producto que se desee obtener: inactivación de las oxidasas, adición de reductores o bajar el pH. Los principales son:

1. Tratamiento térmico con agua hirviendo o vapor (escaldado), con lo que se inactivan las enzimas.
2. Tratamiento con anhídrido sulfuroso o con bisulfito. Para eliminar el oxígeno contenido en los tejidos y facilitar la penetración del SO_2, la sulfitación se hace, en algunos casos, a vacío.
3. Inmersión de las frutas en agua ligeramente acidulada, inmediatamente después de peladas o cortadas, con lo que también se evita el contacto con el oxígeno del aire y la penetración del mismo en los tejidos.

Como las oxidasas implicadas en el pardeamiento contienen Cu^{2+}, se inactivan por los secuestradores; el ácido cítrico y el ácido ascórbico ejercen una acción múltiple: el primero es acidificante y secuestrador, y el segundo reductor, acidificante y secuestrador.

La pasterización de los zumos impide este pardeamiento, al inactivar las enzimas. Un método más reciente, para inactivar enzimas en zumos, consiste en la micropulverización de microgotas de CO_2 supercrítico, en recipientes a presión.

8.4.2. Pardeamiento no enzimático

Esta alteración se produce en los procesos de pasterización, de concentración y de deshidratación, y se hace más patente durante el almacenamiento de los productos.

De los pardeamientos no enzimáticos en los alimentos, son importantes la degradación del ácido ascórbico y el conocido con el nombre de reacción de Maillard. Este último es el que afec-

ta generalmente a los elaborados de las frutas. El pardeamiento no enzimático no sólo modifica el color de los productos, sino que ocasiona también una pérdida de su valor nutritivo, como consecuencia de la intervención de aminoácidos esenciales y del ácido ascórbico. Simultáneamente se forman también olores extraños.

La "reacción" de Maillard comprende un complejo sistema de reacciones, de las que sólo se conoce una parte y que, finalmente, dan lugar a polímeros de color pardo más o menos oscuro, denominados melanoidinas. Ha sido estudiada con soluciones modelo y, en ella, participan azúcares con grupos carbonilos libres, y aminoácidos, péptidos y proteínas.

En el proceso de pardeamiento no enzimático se pueden distinguir tres etapas principales que, a su vez, comprenden varias fases.

En la primera etapa, se produce una condensación de los azúcares con los compuestos aminados, con formación de aldosiminas N sustituidas (Figura 8.16).

Las cetosas, al condensarse con los aminoácidos dan cetosa-iminas que, en una transposición inversa a la de Amadori, dan aldosa-iminas (trasposición de Heyns).

En la etapa intermedia y por vías diferentes, se forman, a partir de las cetosaiminas, compuestos dicarbonílicos, o reductonas (Figura 8.17).

Las reductonas, tienen un grupo enodiol análogo al del ácido ascórbico y fuerte poder reductor; interfieren en la valoración de la vitamina C con 2-4 diclorofenol-indofenol o con iodo, dando valores muy altos en alimentos envejecidos. Para evitarlos se han desarrollado métodos analíticos que separan la vitamina C de los otros compuestos, por cromatografía en columna, valorando luego la fracción vitamínica.

A partir de los compuestos carbonílicos formados, en los tratamientos térmicos de los productos ácidos, se forma 5-hidroximetilfurfural, cuya determinación analítica, en el caso de zumos, puede constituir un índice de la intensidad del tratamiento térmico a que han sido sometidos, en la pasteurización y concentración (Figura 8.18).

Con anterioridad a la formación de las reductonas se pueden producir, a partir de los productos intermedios, compuestos cíclicos tales como maltol y 2-acetilfurano.

Por su parte, estos compuestos pueden reaccionar con aminas para formar compuestos cíclicos o aminoreductonas, a partir de los cuales se forman polímeros.

En esta fase intermedia comienza a modificarse el color de los productos, pues algunos de los compuestos formados tienen coloraciones amarillentas.

Los productos dicarbonílicos de las reacciones de Maillard se condensan también con aminoácidos, dando aldehidos, amino-cetonas y oxicetonas, por la reacción de Strecker, con descarboxilación (Figura 8.19).

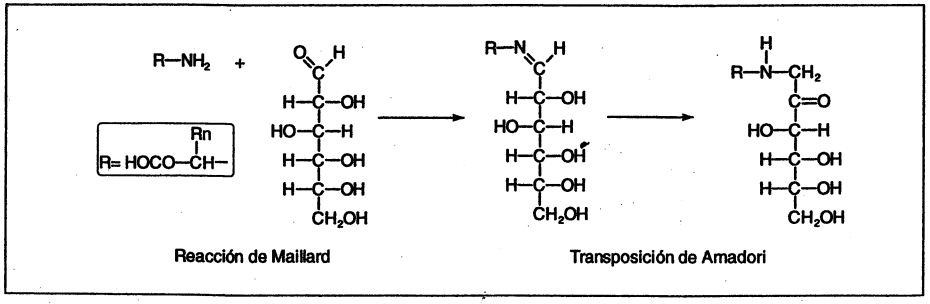


FIGURA 8.16. Reacciones de Maillard y Amadori.

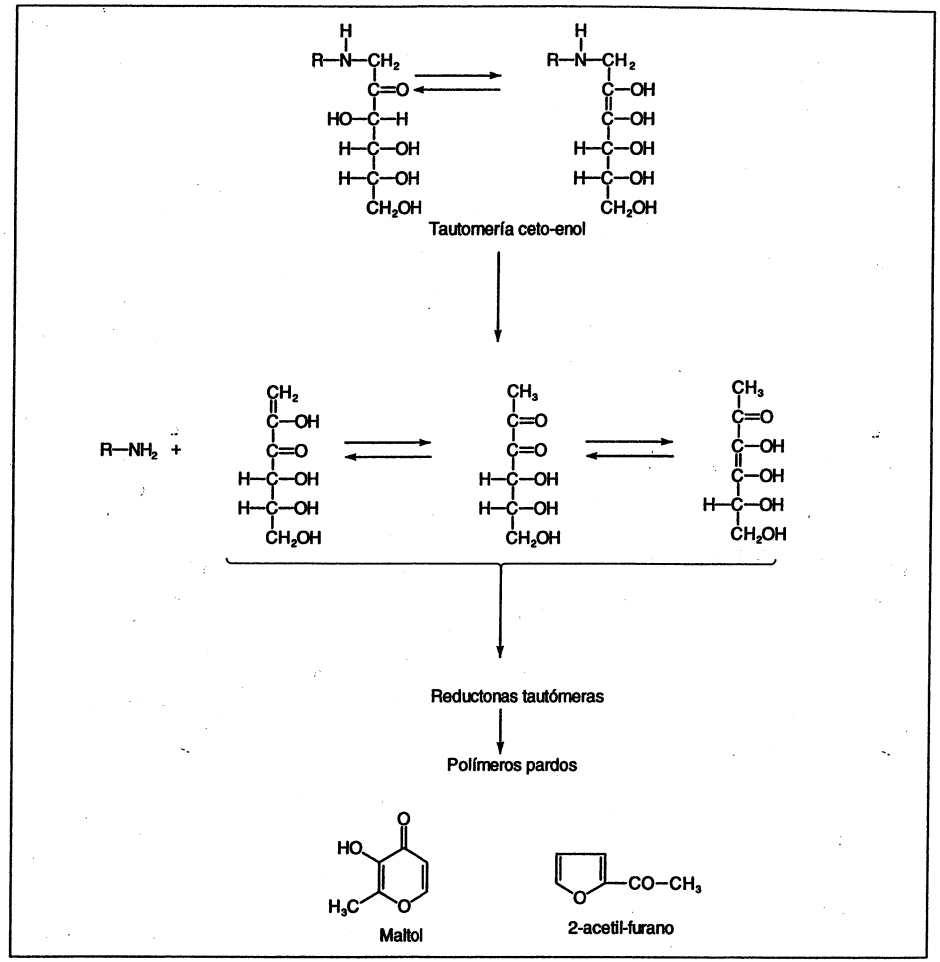


FIGURA 8.17. Fases finales del pardeamieno de Maillard.

Las aminocetonas se condensan para dar pirazinas sustituidas que tienen aromas acusados (Figura 8.20).

Las reacciones de Maillard y de Strecker se producen más intensamente cuando, en los procesos, los alimentos sufren temperaturas altas

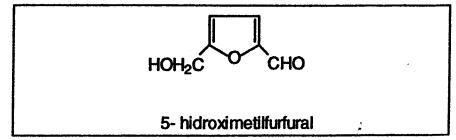


FIGURA 8.18.

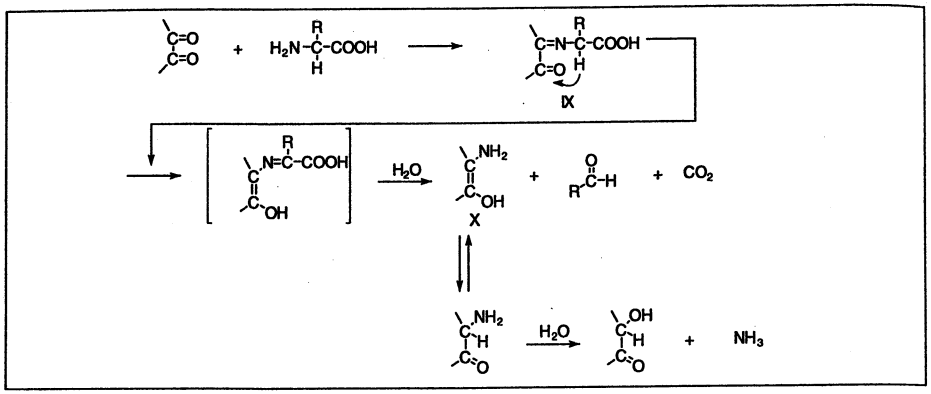


FIGURA 8.19. Reacción de Strecker.

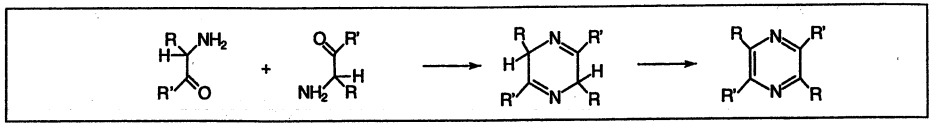


FIGURA 8.20. Formación de pirazinas.

durante tiempos largos, y durante el almacenamiento a temperaturas demasiado elevadas. También las favorecen los pH menos ácidos. En los alimentos deshidratados y los zumos más concentrados, es mayor el pardeamiento amínico, y la adición de SO_2 o de bisulfito lo inhibe.

Además del pardeamiento, estas reacciones tienen otras consecuencias como las pérdidas de lisina y la aparición de sabores extraños.

Muchos de los compuestos volátiles que se forman son aromáticos que, en algunos casos, son perjudiciales pero, en otros, como algunas pirazinas, dan olores atractivos en alimentos cocinados.

Algunos trabajos indican que los polímeros melanoides son inhibidores de la tripsina.

8.4.3. Alteraciones de las antocianinas

En el apartado 8.2.6, página 321 hemos visto que las antocianinas son poco estables.

Entre las alteraciones del color, en los elaborados de fruta, son importantes también las que se deben a las antocianinas que contienen las fresas, cerezas y ciruelas.

Existe una relación logarítmica inversa entre la retención del color y la temperatura. A 100 °C se destruye al 50% de las antocianinas, en una hora; a 38 °C son necesarios diez días; a 24 °C, cincuenta y cuatro días, y a 0 °C, once meses.

El oxígeno influye notablemente en la degradación de las antocianinas, de ahí que sea recomendable el envasado de los productos sensibles en atmósfera de nitrógeno, o eliminando al máximo el oxígeno del espacio de cabeza.

En los productos envasados en botes de hojalata, el color de las antocianinas varía notablemente, por formación de complejos con los iones metálicos disueltos, lo que influye también en la corrosión. Por ello, se recomienda el envasado en botes con recubrimientos especiales.

En ocasiones, las frutas que contienen antocianinas son conservadas, para posterior procesamiento, mediante tratamiento con cantidades moderadas de SO_2, que las decoloran. Al desulfitar las frutas, para la obtención de sus elaborados, se regenera el color de las antocianinas (Figura 7.4).

Finalmente, los productos de degradación de los azúcares, en particular el furfural y el 5-hidroximetilfurfural, aceleran la degradación de las antocianinas.

De acuerdo con todo lo dicho, se logrará la máxima estabilidad de las antocianinas evitando el contacto con el oxígeno y la exposición a la luz, inactivando las enzimas y disminuyendo el pH del medio; los tratamientos térmicos serán lo más corto posible y el envasado deberá hacerse en botes lacados. El almacenamiento es recomendable hacerlo a baja temperatura.

8.4.4. Pérdidas de vitaminas

Las pérdidas de vitaminas dependen de las condiciones en que se realicen las operaciones de escaldado, pasteurización y esterilización. Especial cuidado debe tenerse en el escaldado.

En los congelados, las pérdidas en provitamina A y tiamina son del orden del 20%, y del 30% para niacina, riboflavina y vitamina C. En las conservas, las pérdidas de niacina, tiamina, riboflavina y vitamina C son de dos a tres veces mayores que en los congelados, y no hay diferencias para provitamina A.

En los deshidratados, la destrucción de vitaminas depende del proceso utilizado; con aire y temperaturas altas, las pérdidas son grandes; al vacío, con temperaturas más bajas o mediante la liofilización, las pérdidas son menores.

Lo mismo sucede respecto a las condiciones de almacenamiento de los elaborados.

RESUMEN

1. En las frutas, el 75-90% del peso es agua y luego los azúcares. Influyen en la calidad, ácidos, la fibra y las pectinas.
2. El equilibrio azúcares-ácidos, define el sabor agridulce de cada fruta y las pectinas la consistencia de sus tejidos. La aportación en fibras es importante para la dieta.
3. Los azúcares principales de estas frutas, son la glucosa, la fructosa y la sacarosa. Otros azúcares minoritarios específicos pueden servir para identificación de origen. Las pectinas dan firmeza a los tejidos y su degradación los ablanda, lo que se regula mediante el control de las enzimas pectolíticas. Para la obtención de zumos conviene degradar las pectinas con estas enzimas y para obtener conservas de tejido firme hay que inactivarlas o formar pectatos por adición de sales de calcio.
4. Los ácidos principales de las frutas son el málico, el cítrico y el tartárico y los ácidos fenólicos. Éstos dan astringencia y pardeamiento en conservas y zumos; los procesos bioquímicos de esta alteración y los métodos para evitarlas se describen en este capítulo.
5. El color de las frutas y su mantenimiento en los productos industriales son factores de calidad. Los colorantes de los frutos son clorofila, antocianos y carotenoides, y el conocimiento de sus alteraciones y de los métodos para evitarlas es importante.
6. El otro factor de aceptación de las frutas y de sus derivados es el aroma. Los aromas de los frutos se conocen bien, gracias a los avances de la instrumentación en cromatografía y en espectometría; se han desarrollado técnicas para

mantener o restaurar los componentes aromáticos perdidos o degradados en los procesos industriales. La industria química de los aromas artificiales se ha desarrollado como consecuencia de estos avances.

7. Las frutas son ricas en vitaminas, sobre todo en ácido ascórbico y para evitar sus pérdidas, en los procesos industriales, se evitan el oxígeno, las temperaturas altas y las enzimas oxidativas.

8. El almacenamiento y comercialización de las frutas, en fresco, se ha perfeccionado mediante las "técnicas post-recolección", basadas en el conocimiento bioquímico de su metabolismo; los cambios en los azúcares, ácidos, pectinas, colorantes y aromas durante el almacenamiento se regulan mediante temperaturas y atmósferas controladas, para alcanzar la mejor calidad en el mercado.

9. Las alteraciones de las frutas elaboradas (conservas, zumos, mermeladas, etc.) afectan a los colorantes, vitaminas y aromas principalmente. La más corriente es el pardeamiento, que puede ser de carácter bioquímico (pardeamiento enzimático) o puramente químico (pardeamiento no enzimático o de Maillard). Ambos se inhiben, mediante técnicas que se describen en este capítulo.

9

LA LECHE Y LOS PRODUCTOS LÁCTEOS

En este capítulo vamos a estudiar los componentes de la leche que le dan su alto valor nutritivo, así como sus alteraciones en los procesos de elaboración industrial.

Entre ellos, la lactosa, las micelas de caseína, las proteínas del suero y los glóbulos grasos emulsionados merecen atención especial.

También veremos los productos diversos de las industrias lácteas, y sus procesos de elaboración desde el punto de vista químico o bioquímico.

9.1. Aspectos generales

La leche es el único alimento cuya finalidad natural y exclusiva es servir como tal; es el alimento de los mamíferos recién nacidos y, para este objeto, su composición en nutrientes es muy equilibrada, tanto en azúcares, grasa y proteínas, como en micronutrientes minerales y vitamínicos y en aminoácidos esenciales.

Hoy, el consumo de leche por niños y adultos es masivo y constituye una parte muy importante en la alimentación de la humanidad, alcanzando cerca de 500 millones de toneladas/año, gracias al desarrollo y los avances de la ganadería.

La leche es un producto inestable y perecedero que se altera rápidamente, sobre todo por la contaminación microbiana; debe refrigerarse lo antes posible y elaborarse sin dilación.

Es un alimento muy complejo, en el que hay tres fases: una acuosa que tiene sales, azúcares, proteínas, vitaminas y aminoácidos disueltos; otra sólida, en estado coloidal, formada por proteínas complejas (principalmente caseína) y fosfatos y otras sales insolubles de calcio; finalmente, otra lipídica emulsionada, formada por grasas, esteroles (principalmente colesterol) y vitaminas liposolubles (principalmente A y D). Algunos de estos componentes se sintetizan en la glándula mamaria (grasas, caseína, etc.) y otros (algunas proteínas del suero, vitaminas, etc.) vienen de la sangre.

La leche es blanca porque las partículas coloidales dispersan la luz que reciben, y es ligeramente amarilla por la presencia de carotenoides, vitamina A y lactoflavina. Su densidad varía alrededor de 1,035, según su contenido en grasa (a más grasas menos densidad) y su pH está cerca de la neutralidad, alrededor de 6,6.

En el Cuadro 9.1 vemos la composición de la leche de varias especies ganaderas.

La leche humana es más rica en azúcares y más pobre en grasas y proteínas.

La composición de la leche varía, además, según la estación, los pastos y las razas ganaderas.

CUADRO 9.1. Composición de la leche de varias especies (g/100 ml) (Valores medios aproximados).

	Azúcares	Grasa	Proteínas	Cenizas
Vaca	5	3,6	3,2	0,7
Oveja	4,8	5,5	6	0,9
Cabra	4,5	4,3	4	0,9

La leche más consumida, en el mundo, es la de vaca y la ganadería vacuna es la más avanzada técnicamente. Actualmente son normales rendimientos de 6.000 l de leche por animal y año. Los datos siguientes se refieren a la leche de vaca.

Esta tiene un valor nutritivo muy elevado; es célebre la experiencia realizada en colegios ingleses, en la que unos niños cuya dieta proteica estaba basada en 1 litro de leche diario, durante varios años, alcanzaron tallas más elevadas y mejores coeficientes intelectuales.

En los países más desarrollados, la contribución de la leche al aporte de nutrientes es muy importante, sobre todo en proteínas, vitaminas B_2, A y D, calcio y fósforo. En el Cuadro 9.2, vemos algunos datos sobre esta aportación.

CUADRO 9.2. Aportación de nutrientes por la leche fresca (%) de la dieta recomendado (FAO-OMS) aportado por 1 litro de leche/día.

		% respecto a la DR
Kcalorías	600	17
Proteínas	32 g	68
Riboflavina(B_2)	1,7 mg	120
Cobalamina(B_{12})	0,005 mg	125
Niacina (PP)	1 mg	55
Vitamina A	0,3 mg	35
Vitamina C	20 mg	27
Calcio	1,2 mg	130
Fósforo	1 g	100

Es notable la baja proporción del aporte calórico respecto al proteico, mineral y vitamínico.

Otros nutrientes (vitaminas B_1, B_6, ácido fólico, D, E y K, y el hierro) están en la leche en cantidades insuficientes.

Las proteínas de la leche están bien equilibradas para la nutrición del lactante y bastante equilibradas para el adulto, en aminoácidos esenciales (ver apartado 1.9.5, página 30), aunque son ligeramente deficientes en metionina + cisteína; su valor biológico es muy alto, aproximadamente 90%, respecto a la pauta de la FAO. En el apartado 9.4, página 348, vemos la composición de aminoácidos de las proteínas totales de la leche. Actualmente, la leche se consume después de ser tratada en grandes y perfeccionadas instalaciones y se lanza al mercado en diferentes formas: pasterizada, de vida corta y necesitada de refrigeración; esterilizada a alta temperatura y tiempo corto (UHT, Uperizada) que no necesita refrigeración hasta que se abre el envase; semidesnatada y desnatada, con eliminación parcial o casi total de la fracción grasa para disminuir el aporte calórico, el colesterol y las grasas saturadas; homogeneizada para disminuir el tamaño de los glóbulos grasos emulsionados y aumentar su digestibilidad para los lactantes; concentrada a 2/3 o a 1/3 de su volumen; condensada que es leche concentrada y azucarada; y deshidratada o leche en polvo.

Por otra parte, de la leche, como materia prima, se producen otros derivados industriales: yogur y análogos, queso, nata, mantequilla y caseína.

9.2. Los azúcares de la leche

El azúcar principal de la leche es la lactosa; la de vaca contiene 40-50 g/l y la de mujer alrededor de 75 g/l, por eso se añade azúcar a la leche de vaca para lactancia artificial

Otros azúcares (glucosa, galactosa, aminoazúcares, azúcares fosforilados, etc.) están en cantidades pequeñas (del orden de mg o μg por cien ml).

El poder edulcorante de la lactosa es aproximadamente 1/4 del de la sacarosa o 1/5 de la fructosa y 1/2 del de la glucosa.

En disolución hay un equilibrio entre las formas alfa y beta que depende de la temperatura y del pH; en la leche, a temperatura ambiente, alrededor del 40% está en la forma alfa (Figura 9.1).

Si el suero de la leche se purifica y se concentra, cristaliza la lactosa; por debajo de 93,5° cristaliza en la forma alfa-monohidratada y por encima de 93,5° cristaliza en forma beta-anhidra. Esta forma se disuelve con más facilidad que la alfa pero, en el equilibrio alfa ⇄ beta, a la temperatura ambiente, la solubilidad de la

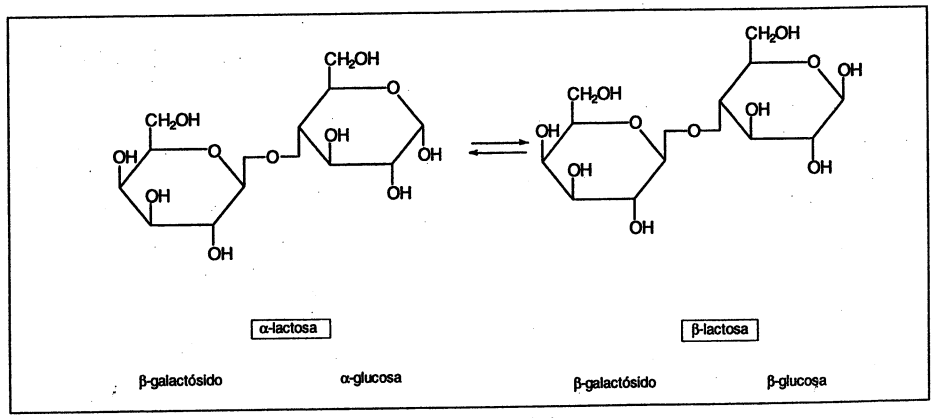


FIGURA 9.1. Formas de la lactosa.

lactosa es de 170 g/l, lo que impide obtener jarabes de lactosa. En cambio, por hidrólisis, se obtiene una mezcla de glucosa y galactosa que es muy soluble y mucho más dulce.

Algunos grupos humanos, en especial poblaciones negras, no pueden digerir la lactosa porque carecen, cuando adultos, de la enzima lactasa para su hidrólisis; cuando consumen leche tienen trastornos digestivos que se manifiestan principalmente por diarreas. El tratamiento previo de la leche con lactasa, o la medicación con esta enzima evita los trastornos.

La lactosa y los grupos amino de aminoácidos y proteínas, son la causa principal del oscurecimiento de la leche sometida a temperaturas elevadas, en los procesos industriales o culinarios (pardeamiento químico) (apartado 8.4.2, página 337).

9.3. Lípidos de la leche

La fracción lipoide de la leche (35-40 g/l) está constituida principalmente por triglicéridos y por cantidades menores de diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos, procedentes de la hidrólisis enzimática de los primeros; juntos suponen alrededor del 98% de los lípidos. El resto son los fosfolípidos y el residuo insaponificable (esteroles, hidrocarburos, vitaminas liposolubles y carotenoides) (Cuadro 9.3).

CUADRO 9.3. Composición general de la fracción lipoide de la leche (Tanto % respecto al total de lípidos). Valores medios aproximados.

Triglicéridos	98
Di- y mono-glicéridos	0,5*
Ácidos grasos libres	0,3*
Fosfolípidos y esfingolípidos	0,7
Insaponificable	0,3

* Dependientes de la alteración enzimática

La grasa de la leche, extraída con éter, es semisólida a la temperatura ambiente y amarilla, como la mantequilla; a 25 °C, más del 80% está en fase líquida y a 40° está totalmente fundida.

En la leche, la grasa está emulsionada en forma de microglóbulos, cuyo diámetro oscila entre 3 y 10 μm; estos glóbulos grasos están rodeados por una membrana doble de fosfolípidos y proteínas, análoga a la que vimos en el apartado 5.5.2, página 176. Esta doble capa lipófila-hidrófila estabiliza la emulsión. En 1 ml de leche hay 2.500 millones de glóbulos grasos en suspensión.

Una parte de la grasa tiende a separarse en la superficie, formando una capa de crema. Esta "desemulsión" se debe a una globulina del suero que está en pequeña cantidad y que forma enlaces cruzados entre las proteínas de cubierta de los glóbulos, produciendo la floculación y separación. La pasterización disminuye esta floculación, pero el calor prolongado también desestabiliza la emulsión.

La composición en ácidos grasos de la grasa de leche es muy compleja y se han identificado más de 400 entre saturados, insaturados, normales y ramificados. Los más abundantes se dan en el Cuadro 9.4.

Vemos que es una grasa bastante saturada, en la que 2/3 de los Ag son saturados y 1/3 son insaturados; el más abundante es el palmítico seguido del oleico y hay una aportación notable de poliinsaturados (linoleico y linolénico). Por la tendencia a consumir grasas poco saturadas, se ha desarrollado una técnica ganadera para aumentar la insaturación en la leche; consiste en añadir al pienso cápsulas que contienen ácidos grasos insaturados, que son absorbidos en el intestino. En cualquier caso, las proporciones de los ácidos grasos varían mucho con la alimentación del ganado.

Otra característica típica es la notable proporción de ácidos grasos de cadena corta, especialmente de butírico; éstos son ácidos destilables, después de hidrolizar los glicéridos, que se valoran por el índice de Reichert-Meissl (ver apartado 5.4, página 172).

Existen también pequeñas cantidades de beta-cetoácidos y gamma y delta lactonas de oxiácidos grasos.

CUADRO 9.4. Ácidos grasos más abundantes en la grasa de leche (% respecto al total de AG) (Valores medios aproximados).

Palmítico	(16-0)	26
Oleico	(18-1)	25
Esteárico	(18-0)	11
Mirístico	(14-0)	10
Butírico	(4-0)	3,5
Láurico	(12-0)	3
Cáprico	(10-0)	2,6
Caproico	(6-0)	2,3
Linoleico	(18-2)	2,3
Palmitoleico	(16-1)	2,3
Caprílico	(8-0)	1,7
Pentadecanoico	(15-0)	1,2
Miristoleico	(14-1)	1,1
Margárico	(17-0)	0,9
Linolénico	(18-3)	0,8
Heptadecenoico	(17-1)	0,5

Ramificados	
Iso-pentadecanoicos (12 metil-mirístico) (13 metil-mirístico)	0,7
Iso-heptadecanoicos (14-metilpalmítico) (15-metilpalmítico)	0,8
Iso-palmítico (14 metilpentadecanoico)	0,3

En las leches de oveja y de cabra las proporciones de los ácidos caprílico (8-0) y cáprico (10-0) son mayores (Cuadro 9.5).

Recientemente se ha identificado el ácido (Z)-9-(E)11-octadecadienoico (conjugado) que se produce, en el rumen de las vacas, por una isomerasa microbiana y es anticancerígeno.

CUADRO 9.5. Ácidos grasos notables en las leches de oveja y de cabra (% del total de Ag). (Valores medios aproximados).

	Oveja	Cabra
Ácido caprílico (8-0)	4,5	2,3
Ácido cáprico (10-0)	8,5	6

Por el gran número de ácidos grasos, la complejidad de la mezcla de glicéridos es asombrosa; teóricamente pueden haber decenas de millones de glicéridos distintos, aunque la distribución entre las posiciones de la glicerina no es totalmente al azar. Los ácidos cortos están preferentemente en la posición 3, según el esquema de la Figura 9.2, y el linolénico en la 2.

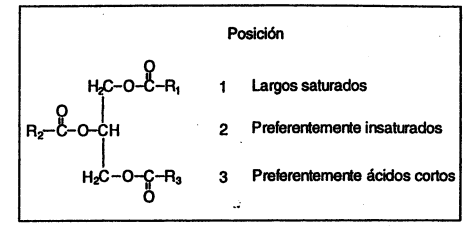


FIGURA 9.2. Distribución de los ácidos grasos.

Los glicéridos de la leche no pasterizada se hidrolizan por lipasas activas del suero, aumentando los ácidos grasos libres, con aparición de sabores extraños debidos principalmente al butírico. Los ácidos grasos insaturados sufren el enranciamiento oxidativo.

La mayor parte de los fosfolípidos de la leche están en la membrana que envuelve a los microglóbulos de grasa, constituidos por fosfatidil-colina, fosfatidil-etanolamina y esfingomielina.

En el insaponificable, el principal componente es el colesterol, con pequeñas cantidades de lanosterol y de beta-sitosterol. También hay trazas de escualeno y de otros hidrocarburos (Figura 5.2). En 1 l de leche hay alrededor de 120 mg de colesterol, es decir menos que en medio huevo.

Para la detección analítica de la adición de grasas vegetales o animales emulsionadas, a la leche, se valora la disminución de los ácidos grasos volátiles (Índice de Reichert-Meissl. Apartado 5.4, página 172) y, también, las alteraciones en la composición del insaponificable (apartado 5.2.1, página 163) (presencia de fitosteroles, por

los aceites vegetales, y aumento del colesterol por los aceites animales).

9.4. Proteínas de la leche

Como hemos visto, en la leche hay 30-36 g de proteínas por litro, que son de muy alto valor biológico y fundamentales en la nutrición humana.

Los compuestos nitrogenados suman alrededor de 5 gN/l; de este N, el 95% es N proteico y el 5% restante es de aminoácidos libres y, en menor proporción, de creatina, urea y amoniaco.

Las proteínas de la leche son de dos tipos: la caseína, en suspensión coloidal, y las del suero, principalmente la lactoglobulina y la lactalbúmina; la caseína constituye el 80% aproximadamente de las proteínas de la leche, y las disueltas en el suero el 20% restante.

La composición en aminoácidos de las proteínas totales de la leche se ve en el Cuadro 9.6. Es notable la riqueza en ácido glutámico.

CUADRO 9.6. Aminoácidos de las proteínas lácteas totales (g/100 g de proteínas) (valores medios aproximados).

Ácido glutámico	24
Prolina	11,5
Leucina	10
Lisina	8
Ácido aspártico	7,5
Valina	7
Isoleucina	6,5
Serina	6
Tirosina	5
Fenilalanina	5
Treonina	4,5
Arginina	3,5
Alanina	3,5
Histidina	2,5
Metionina	2,5
Glicina	2
Cisteína	2
Triptófano	1,5

Respecto a la pauta de la FAO, las proteínas de la leche son deficientes en metionina + cisteína y ligeramente deficientes en triptófano; sobrepasa notablemente la pauta en lisina (que es baja en los cereales).

El valor biológico es de 85-90% y su digestibilidad es muy alta (cerca del 95%).

9.4.1. La caseína

Es un complejo de fosfoproteínas y glicoproteínas que está en forma de suspensión coloidal, en micelas estabilizadas, que no se coagulan al calentar la leche a 100 °C pero sí al bajar el pH a 4,65.

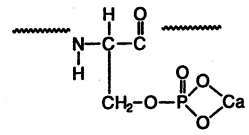
Por electroforesis se separan de la caseína cuatro tipos de proteínas (Cuadro 9.7).

CUADRO 9.7. Fracciones proteicas de la caseína.

Especie	%	P.M.	% P
α_s { α_{s1}	50	23.500	1,2
α_s { α_{s2}		25.000	1,5
β	30	24.000	0,6
κ	15	19.000	0,2
γ	5	15.000	0,2

En la caseína alfa$_s$ y en la beta, varios OH de serina están esterificados con ácido fosfórico; la más fosforilada –y más hidrofila– es la alfa$_{s2}$, luego la alfa$_{s1}$ y la beta.

En las alfa$_s$, una gran parte de la cadena es polar, por grupos $-PO_3^{2-}$ en la serina y por los COOH del glutámico; estos grupos no están al azar sino concentrados en una región de la cadena, que es la zona hidrófila, de unos 40 aminoácidos, y el resto es una zona lipófila. Las dos proteínas aisladas dan sales cálcicas insolubles; la "S" de alfa$_s$ alude a su sensibilidad a iones Ca^{2+}.



La beta-caseína también precipita con los iones Ca^{2+}.

Esta proteína beta, tiene 5 grupos de fosfoserina localizados en los 40 aminoácidos de cabeza de la cadena (zona polar) y el resto es una larga zona lipofila, de modo que es como una molécula de detergente muy larga.

Esta división en zonas polares y no polares es fundamental para la formación de micelas estables en la leche.

La k-caseína, está poco fosforilada pero es una glicoproteína con 4,5% de azúcares (galactosa, galactosamina y ácido acetil neuramínico) (Figura 9.3) que no precipita en presencia de iones Ca^{2+}; su papel en la formación de micelas estables es decisivo.

La gamma-caseína tiene un peso molecular menor y su secuencia de aminoácidos es análoga a la de una parte de la beta-caseína; se supone que procede de la degradación enzimática de ésta.

Las proteínas de la leche han sido muy estudiadas y se conoce la secuencia de aminoácidos de casi todas.

Las diferentes caseínas tienen variantes por cambio de algún aminoácido y por diferencias de los azúcares (en el caso de la k); algunas de estas diferencias son debidas a la raza del ganado y hay métodos electroforéticos que, sobre esta base, permiten determinar la raza de que procede un lote de leche.

Las micelas proteicas de la leche tienen una estructura compleja, en la que las moléculas de alfa-, beta- y k-caseína se agrupan ordenadamente, formando un núcleo hidrófobo y una superficie polar e hidrófila que estabiliza la suspensión coloidal.

Las micelas tienen tamaños distribuidos entre 50 y 300 nm de diámetro, con una media de 140 nm y una frecuencia máxima en los 150 nm. Por término medio, cada micela está formada por 25.000 monómeros de alfa, beta y k-caseínas y son más pequeñas que los glóbulos grasos emulsionados. En un litro de leche hay alrededor de mil billones de micelas.

Cada una de ellas es un gel hidratado permeable, con 2/3 de agua y 1/3 de caseína; los grupos fosfato constituyen el 5% del peso seco, el Ca^{2+} es el 3% y los azúcares el 0,7%; hay también ácido cítrico (0,4%) y pequeñas proporciones de Mg^{2+}, K^+ y Na^+.

La unidad estructural de la caseina, en la leche, es la submicela, formada por 25-30 unidades de las alfa, beta y k proteínas; la unión de muchas submicelas, por puentes de Ca^{2+}, forma la micela.

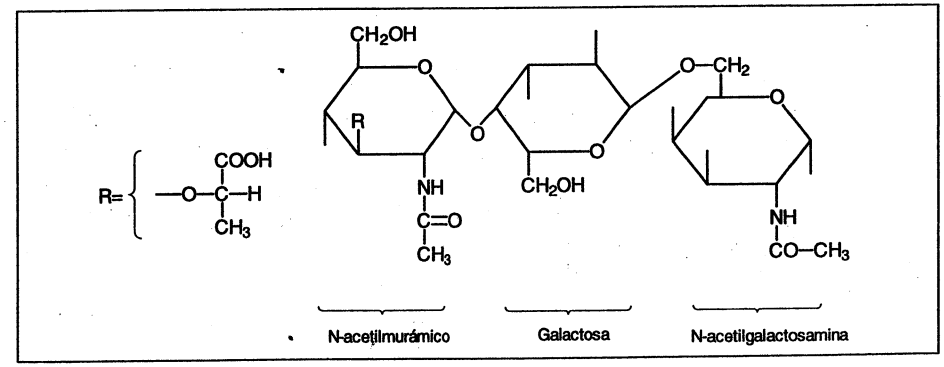


FIGURA 9.3. Trisacárido de la k-caseína.

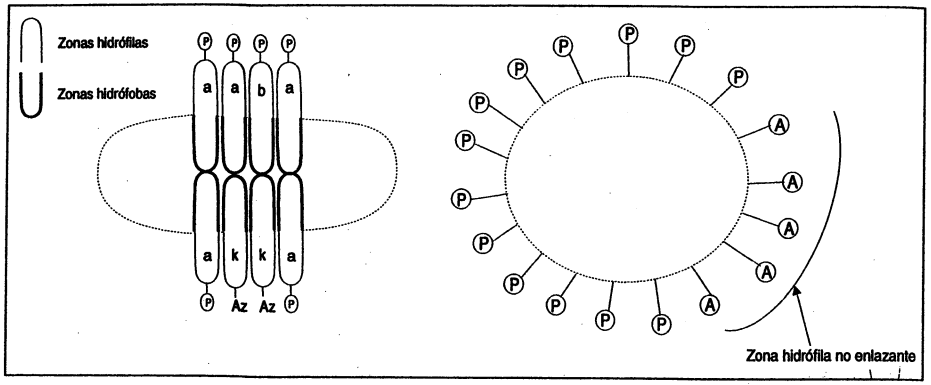


FIGURA 9.4. Estructura de una submicela. P = Grupos fosfatos. Az = Azúcares.

La submicela se forma por uniones hidrófobas de las partes no polares de las diversas proteínas; la parte externa es polar, porque en la superficie quedan los grupos fosfato y los azúcares (Figura 9.4).

Las alfa, beta y k-caseínas se agrupan, por sus zonas hidrófobas, como las micelas de los jabones, dejando, en la parte exterior, los restos hidrófilos de la serina fosfato y de la serina azúcares. Las correspondientes a alfa- y beta-caseínas extienden los grupos fosfatos y son puntos de enlace, a través de iones Ca^{2+}, con otras submicelas; las correspondientes a la k-caseína exponen los azúcares, y son hidrófilas y estabilizantes pero no enlazantes.

Alrededor de mil submicelas, por término medio, se enlazan por iones Ca^{2+} para formar una micela, y también intervienen moléculas de ácido cítrico (Figura 9.5) y grupos carboxilo del ácido glutámico.

Cuando se enlazan las submicelas, las regiones azucaradas no enlazantes de las k-caseínas quedan en la superficie de la micela (Figura 9.6) y dan estabilidad a todo el agregado; cuando se degradan estos azúcares externos la caseína coagula.

Si las micelas se suspenden en una solución de EDTA, u otro agente secuestrador fuerte, se disgregan en submicelas al desaparecer los enlaces de Ca^{2+}.

La coagulación de la caseína da lugar a la leche cuajada que encontramos en el queso y en el yogur y que, a veces, aparece al hervirla.

A pH cercanos a 7 (pH de la leche = 6,6) la dispersión de micelas de caseína es muy estable, incluso a temperaturas de 125 °C, pero si el pH baja se produce la coagulación (caso del yogur). Este tipo de coagulación puede inhibirse añadiendo polifosfatos secuestradores de Ca^{2+}.

Otra causa de coagulación es la acción de proteasas; la pared estomacal de los mamíferos segrega una proteasa, llamada desde antiguo renina, que cuaja la leche en el estómago. Esta enzima se usa para fabricar el queso. La renina actúa específicamente sobre la k-caseína, hidrolizando dos enlaces peptídicos. Se separa un glicopéptido más corto (64 AA) que queda en el suero y un péptido más largo (105 AA) que queda en la micela y no contiene azúcares. Con ello, la micela pierde su estabilidad, la caseína coagula y la leche se cuaja.

Algunas proteínas de plantas y microbianas ejercen la misma acción.

Algunas proteínas del suero de leche proceden del suero sanguíneo de la madre y otras se sintetizan en la glándula mamaria. Las princi-

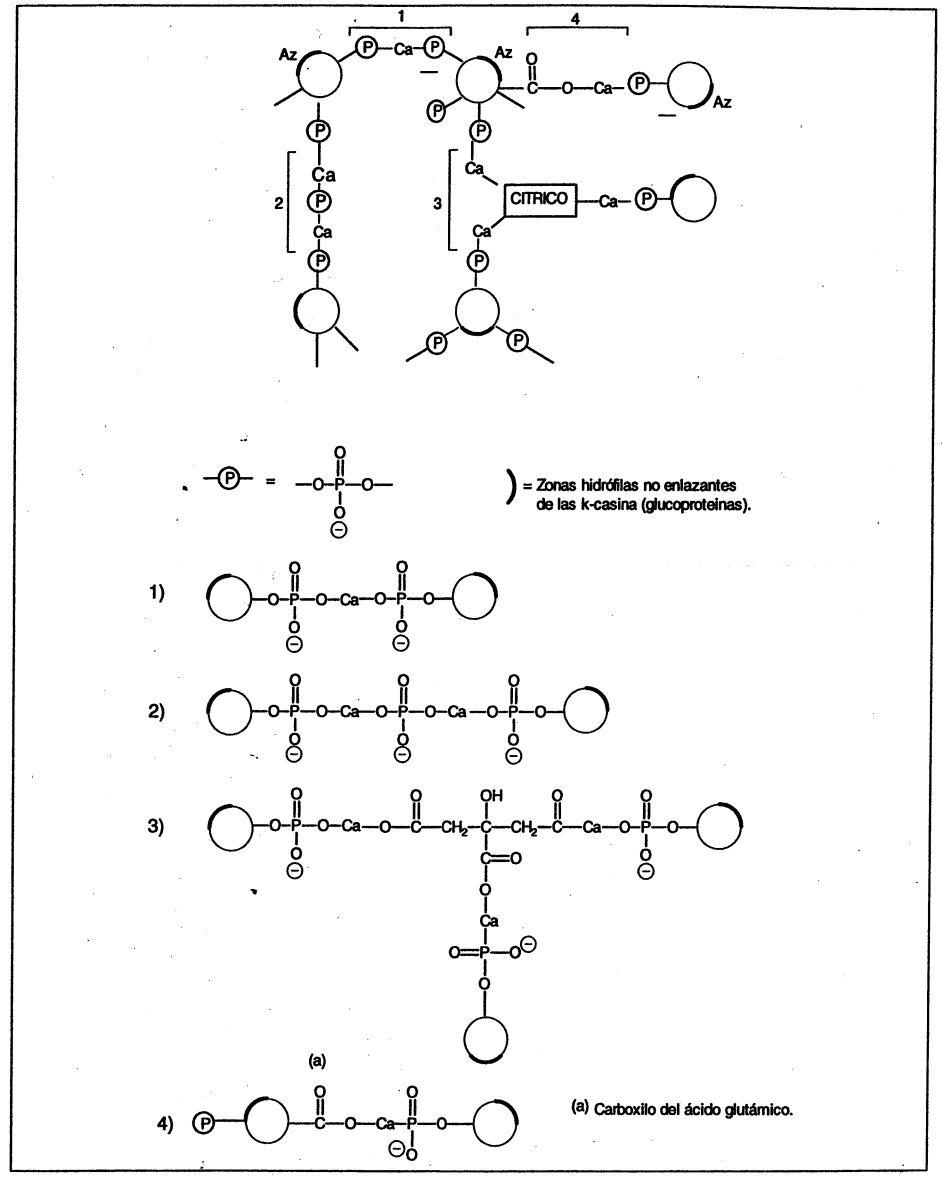


FIGURA 9.5. Tipos de enlace entre submicelas.

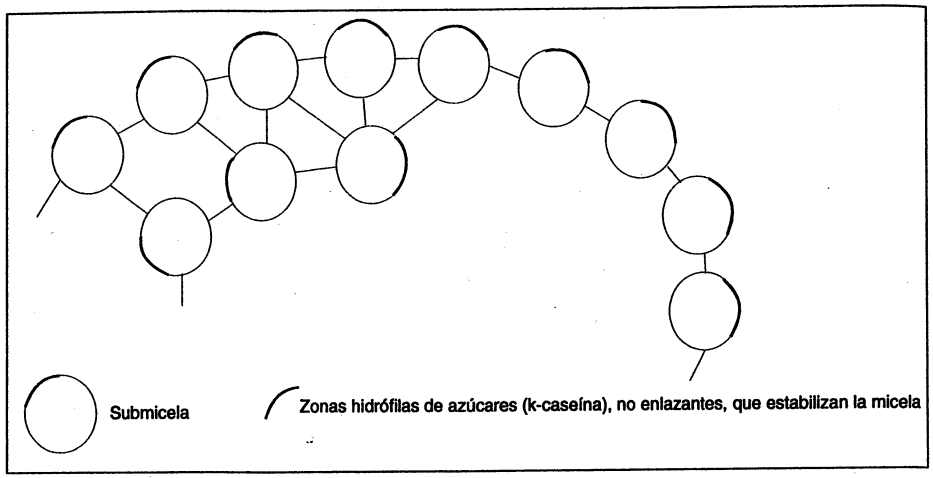


FIGURA 9.6. Unión de submicelas.

pales son la lactoglobulina, lactalbúmina e inmunoglobulinas; en el Cuadro 9.8 vemos sus proporciones en la leche.

CUADRO 9.8. Proteínas del suero de la leche[a].

	Tanto%[b]	g/l de leche
Totales en suero	20	7
Lactoglobulina	10	3,5
Lactalbúmina	4	1,4
Inmunoglobulinas	2,5	0,9
Proteínas de bajo PM[c]	2	0,7
Otras	1,5	0,5

[a] Valores medios aproximados
[b] Respecto a proteínas totales de la leche
[c] Fosfoglicoproteínas llamadas globalmente proteasas y peptonas

La lactoglobulina y la lactalbúmina precipitan a 100 °C y pH 4,5; están más equilibradas en AA esenciales que la caseína y su valor biológico es mayor. Ambas son complejos de varias especies proteicas separables por electroféresis, y, además, tienen variaciones según especies y razas. Algunas de las proteínas séricas forman parte de complejos enzimáticos de la leche.

Las inmunoglobulinas proceden, en parte, de la sangre de la madre y otras se sintetizan en la glándula mamaria; constituyen la reserva inmunológica para el recién nacido que justifica la importancia de la lactancia natural.

Una de las proteínas séricas, la lactoferrina, tiene una gran capacidad para fijar y transportar hierro y juega un papel en la absorción de este micronutriente; además es bacteriostática por su afinidad competitiva con el hierro necesario para el crecimiento bacteriano.

Hay también, en la leche, numerosas proteínas enzimáticas de varios tipos y en pequeña cantidad; unas proceden del suero de la madre o de la glándula mamaria y otras de contaminaciones bacterianas. No se ha señalado ninguna función de ellas, relacionada con el valor nutritivo de la leche, pero algunas pueden producir alteraciones indeseables: hidrólisis de los glicéridos, oxidación de los ácidos grasos insaturados y de vitaminas, proteolisis con aparición de sabores amargos, etc.

La actividad de fosfatasa alcalina de la leche, cuyo pH óptimo está alrededor de 8, se usa para comprobar la suficiencia de la pasterización y la eliminación de bacterias patógenas; la fosfatasa es más resistente al calor que estas bacterias y cuando queda inactivada se considera que la pasterización ha sido buena. Se usa fenilfosfato-disódico y, si se detecta colorimétricamente que se ha formado fenol, indica que hay actividad enzimática en la muestra de leche y mala pasterización.

9.5. Sales en la leche

La leche de vaca da 7 g de cenizas por litro, lo que equivale, aproximadamente, a 10 g de sales orgánicas e inorgánicas. La sal más importante es el fosfato cálcico y luego el cloruro potásico. La leche es isotónica con la sangre.

En el Cuadro 9.9 vemos las proporciones de los elementos más importantes.

CUADRO 9.9. Elementos minerales en la leche (g/l)*.

Ca	1,2
P	1**
K	1,5
Na	0,5
Mg	0,12
Cl	0,9
SO_4^{2-}	0,2

* Valores medios aproximados.
** 3 g/l expresado como PO_4^{3-}.

La cantidad de fosfato cálcico que se encuentra en la leche, es 10 veces mayor que la de su solución saturada; esto es posible porque el 90% del P y del Ca, están en las micelas de caseína formando parte de la estructura micelar (ver apartado 9.4, página 348). Si la leche descremada se centrifuga, para separar las micelas, en el suero sólo queda la décima parte del fosfato Ca (concentración aproximada 3 milimolar). Las micelas centrifugadas, si no se desnaturalizan, se resuspenden fácilmente.

En la leche están, también, todos los oligoelementos; los más abundantes son el Zn (3-4 mg/l) el Si (1-1,5 mg/l) el Al y el Fe (aprox. 0,5 mg/l).

El anión citrato está en el suero y en la estructura micelar con un total de 1,5-2 g/l.

9.6. Vitaminas en la leche

Además de su importantísimo aporte en P y Ca, la leche es muy rica en algunas vitaminas.

En el Cuadro 9.10, vemos las proporciones indicativas de las más importantes.

CUADRO 9.10. Vitaminas de la leche fresca de vaca. Valores aproximados en 1l de leche fresca.

	En 1l mg/l	Proporción respecto a las necesidades diarias
Vitamina A-Carotenoides activos (provitamina A)	600 µg	40%
Vitamina D	1,5 µg	2,5%
Tocoferoles	1	6,5%
Vitamina K	50 µg	5%
Vitamina C	15	25%
Vitamina B_1	300 µg	20%
Vitamina B_2	1,7	>100%
Nicotinamida	1	5%
Vitamina B_6	500 µg	25%
Ácido fólico	60 µg	10%
Ácido pantoténico	3	50%
Vitamina B_{12}	4,5 µg	>100%

Una parte de las vitaminas de la leche proceden de la alimentación de la vaca y otra de las bacterias del rumen que las sintetizan, y hay una variación anual notable: en verano, la riqueza vitamínica de la leche es mayor.

Las más importantes, en cuanto a su aportación a la dieta, son la B_2, la B_{12} y la A; también es alta la proporción de ácido pantoténico, pero este factor abunda en muchos alimentos; la aportación en vitamina C, B_1 y B_6 es intermedia pero importante; en cambio, la leche es pobre en vitaminas D, K, niacina y tocoferoles. Algunos productos lácteos dietéticos para niños, van enriquecidos en vitaminas D. Las vitaminas liposolubles se concentran en la nata y la

mantequilla y son más escasas en las leches descremadas que, en algunos casos, se enriquecen artificialmente. En cambio, los productos lácteos que han perdido el suero, pierden también la mayor parte de las vitaminas hidrosolubles.

9.7. Los productos lácteos

Las industrias de la leche y de sus derivados ofrecen al mercado productos muy diversos; los más importantes se dan en el Cuadro 9.11.

CUADRO 9.11. Productos lácteos.

Leche	Pasterizada Esterilizada (UHT) Entera Semidesnatada Desnatada Homogeneizada Concentrada Condensada En polvo
Derivados por fermentación	Quesos Yogur
Derivados grasos	Nata Mantequilla
Derivados para usos industriales	Caseína Lactosa

ESQUEMA 9.1. Componentes principales de la leche y su valor tecnológico.

Lactosa		Poder edulcorante y aporte calórico. No digerida por algunos grupos humanos. Con los aminoácidos produce pardeamiento de Maillard. Productos industriales: lactosa cristalizada; jarabe edulcorante de lactosa hidrolizada.
Grasas		Aporte calórico importante. Emulsionadas en microglóbulos estabilizados por membranas fosfolípido-proteicas. Contienen más de 400 AG diferentes. Hay ácidos de cadena corta responsables del olor típico de la mantequilla alterada. 2/3 de los AG son saturados y la tasa de colesterol es alta. Las leches descremadas son bajas en calorías, grasas saturadas y colesterol. Derivados: nata y mantequilla. Alteraciones: por oxidación e hidrólisis enzimática.
Proteínas	Caseína	Gran porporción de grupos fosfato con calcio. Micelas (suspensión coloidal) de estructura compleja, estabilizadas por glicoproteínas superficiales. Rica en lisina y de alto valor biológico. Coagula por proteasas y por el calor en medio ácido. Derivados: yogur, quesos, caseína para la industria de alimentos (emulgente, espumante, gelificante).
	Del suero: lactoglobulinas, lactalbúminas, etc.	Muy alto valor biológico. Presencia de inmunoglobulinas y numerosas enzimas que se inactivan en los procesos térmicos. La inactivación de la fosfatasa alcalina, termorresistente, es índice de buena esterilización. Precipitan con pH bajo y calor. Derivados: proteínas para la industria de alimentos (emulgentes, espumantes, mejorantes de textura).
Aminoácidos		Contribuyen al sabor de quesos y otros derivados. Con la lactosa producen el pardeamiento de Maillard.
Vitaminas más significativas	A, C B_2, B_{12}, B_6 Ácido pantoténico	Es importante el aporte de vitamina A, que se concentra en la nata y en la mantequilla. Las leches descremadas contienen poca vitamina A. Una parte importante de las vitaminas del grupo B y la C, se pierden en los procesos térmicos.

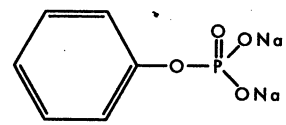
9.7.1. Leche pasterizada o esterilizada

En la pasterización, el tratamiento térmico es suave; el más usual es de 71-72 °C durante 15 s o 84-87 °C durante 2 s, suficientes para inactivar enzimas y eliminar los gérmenes patógenos, pero no esterilizantes.

En la esterilización se utiliza una temperatura muy alta (145-150 °C) durante un tiempo muy corto (4-6 s); este tratamiento, llamado UHT (Ultra-Height-Temperature) uperización o alta-corto, elimina la flora bacteriana, con menor alteración de los caracteres organolépticos y menores pérdidas de factores nutritivos que con tiempos más largos a temperaturas más bajas. Luego, la leche se envasa asépticamente.

La leche pasterizada debe conservarse en refrigeración hasta su consumo y tiene una vida comercial limitada de unos pocos días. La leche esterilizada puede conservarse a temperatura ambiente durante mucho tiempo, si no se abre el envase.

El efecto del calor sobre los componentes de la leche es muy diverso. La inactivación de enzimas como lipasas y peróxidasas es beneficiosa. Las fosfatasas son las más termo-resistentes, y la prueba negativa de actividad de fosfatasa se toma como índice de buena pasterización; para ello se utiliza fosfato de fenilo que es hidrolizado por la fosfatasa de la leche dando fenol que se determina colorimétricamente (apartado 9.4, página 352).

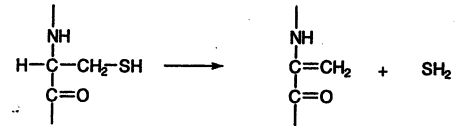


Los tratamientos térmicos producen pérdidas de vitaminas; por ejemplo, en la esterilización UHT se destruye del 10 al 12% de las vitaminas B_1, B_6 y B_{12} y ácido fólico. Las pérdidas de vitamina C son mayores; hasta el 35%; en cambio, la B_2 y PP se alteran muy poco.

El calor produce el pardeamiento de la leche, al favorecer las reacciones de Maillard entre aminoácidos y lactosa.

Las proteínas de la leche se desnaturalizan por el calor y esto es la causa de la mayor facilidad de coagulación de la leche esterilizada o cocida; además, las inmunoglobulinas del suero se inactivan.

Los grupos de cisteína pierden SH_2 transformándose en restos de dehidroalanina.



y los grupos de dehidroalanina reaccionan con los NH_2 terminales de lisina, inactivándola; por esta vía, los tratamientos térmicos fuertes producen una doble pérdida de aminoácidos esenciales. Además, la serina sustituida en el OH también se degrada del mismo modo.

El sabor de la leche es afectado por los tratamientos térmicos, por causa de la formación de pequeñas cantidades de SH_2 y derivados.

Por la tendencia social a consumir alimentos bajos en calorías, en colesterol y en grasas saturadas, han alcanzado elevadas cifras de consumo las leches descremadas y semidescremadas, cuya fracción grasa ha sido parcialmente separada y destinada a otros usos. En el Cuadro 9.12, vemos su composición en macronutrientes.

CUADRO 9.12. Macronutrientes en la leche desnatada (por litro) (Valores medios aproximados).

	Desnatada	Entera
Valor calórico	350 Kcal	600 Kcal
Proteínas	33-34 g	32 g
Grasas	2 g	36 g
Azúcares	52 g	50 g

9.7.2. Leche homogeneizada

Con el fin de mejorar la digestibilidad de la leche de vaca para lactantes, se prepara la leche homogeneizada. La homogeneización consiste en pasar la leche pasterizada, aún caliente, por finos orificios, a presión superior a 175 bars; en la operación, los glóbulos grasos se rompen, pasan de un diámetro de 5-10 μm a menos de 2 μm y la superficie total de interfase grasa-suero aumenta mucho.

Las nuevas micelas, más finas, se estabilizan por adsorción de fosfolípidos, proteínas de la membrana globular rota y proteínas séricas, de modo que la leche homogeneizada tiene menos tendencia a separar cremas. Por otra parte, la mayor superficie de contacto grasa-suero facilita la acción de lipasas residuales y de la oxidación por el oxígeno disuelto.

Por la mayor dispersión de la luz, la leche homogeneizada es más blanca.

9.7.3. Leches concentradas o evaporadas

a) Leches evaporadas

Existen, en el mercado, varios tipos de leche concentrada por evaporación al vacío con eliminación del 60 al 66% de agua. Estas se venden para diluir, para añadir al café o para preparación de postres.

El esquema del proceso es: Pasterización → Homogeneización → Evaporación a vacío → Envasado y cerrado → Esterilización en autoclave. En algunas empresas, se realiza la esterilización en cambiador de placas y envasado estéril, con menor daño térmico.

En la fase de esterilización, puede producirse una coagulación de la caseína en la leche evaporada y, para evitarla, se añaden pequeñas cantidades de citrato sódico, bicarbonato sódico o fosfato bisódico; con esto se disminuye la concentración de Ca^{2+} en el suero y se eleva un poco el pH (ver apartado 9.4, página 348).

La evaporación elimina compuestos volátiles que dan el sabor a cocido pero, en el almacenamiento de las leches concentradas, se producen otros sabores extraños.

b) Leche condensada

La leche condensada contiene una gran proporción de sacarosa añadida (40-50% del producto final) y esta elevada concentración de azúcares impide la proliferación bacteriana, sin necesidad de una esterilización final.

El esquema del proceso es el siguiente: Calentamiento a 125 °C → Adición y disolución de la sacarosa → Evaporación a vacío → Enfriamiento rápido → Siembra de microcristales de lactosa → Envasado higiénico.

El grado de evaporación es el necesario para obtener, en el producto final, alrededor del 9% de grasa y 8% de proteínas.

Al enfriarse la leche condensada, la lactosa tiende a cristalizar en cristales grandes que dan una consistencia granulosa; para evitarla, el enfriamiento debe ser rápido y, además, se hace la siembra con microcristales, para que haya muchos núcleos de cristalización.

En la leche condensada las reacciones de pardeamiento de Maillard están favorecidas y también la coagulación por el calor.

9.7.4. Leche en polvo

La leche deshidratada debe tener, como máximo, el 5% de agua, y se obtiene según el siguiente esquema: Evaporación de la leche hasta una concentración de sólidos del 50% → Deshidratación de la leche concentrada → Granulación.

La deshidratación se realiza por el sistema de pulverización en corriente de aire caliente (Spray dryer). El aire entra a 200°, pero la rápida evaporación hace que, en 0,5 s, la temperatura baje a menos de 100 °C, con lo cual el daño térmico no es excesivo.

El polvo obtenido se dispersa mal en el agua para la reconstitución de la leche, y se somete a un proceso de granulación que consiste en humedecerlo, granularlo y secarlo, haciéndose así fácilmente dispersable (instant powder). Este cambio se debe, por una parte, a la porosidad de los pequeños gránulos formados y, por otra, a la hidratación de la lactosa que facilita la penetración de agua y la dispersión.

La leche en polvo tiene alrededor del 36% de lactosa, 26% de grasa y 25% de proteínas. Existe, en el mercado, una leche en polvo desnatada con menos del 2% de grasa.

La gran superficie de contacto de la leche en polvo con el aire, facilita las reacciones oxidativas de enranciamiento, por eso conviene envasarla en recipientes con vacío o atmósfera inerte, y, en algunos países, se autoriza la adición de antioxidantes (ver apartado 5.8.8, pág. 205).

La leche entera en polvo se utiliza en otras industrias de alimentos, por sus propiedades de retención de agua, emulgentes y espesantes; su consumo es importante para fabricar helados, cremas, platos preparados, quesos, etc., cuando se busca una consistencia grata al paladar, y también en panadería y pastelería.

Existen, en el mercado, tipos de leche en polvo que difieren por su tratamiento térmico; las de tratamiento suave, cuyas proteínas están poco desnaturalizadas son las más adecuadas para dar cremosidad, y las de mayor daño térmico (High heat) sirven para mejorar la textura y conservación de productos de pastelería.

9.7.5. El yogur (yoghurt) y los productos análogos

El yogur es un derivado lácteo gelificado y ácido, con componentes aromáticos típicos, que se obtiene por fermentación de la leche con microorganismos acidificantes; es la llamada fermentación láctica.

La materia prima es la leche, parcialmente desnatada y enriquecida en materias no grasas por adición de leche en polvo desnatada; el proceso es el siguiente: Pasterización → Inoculación del cultivo microbiano para la fermentación → Incubación a 40-45 °C → Envasado.

No hay esterilización final y las bacterias acidófilas están vivas en el yogur.

Los microorganismos más usados son el Lactobacillus delbrueckii, subesp. bulgaricus, el Streptococcus thermophilus, el L. bifidus y otros análogos.

Las enzimas bacterianas hidrolizan la lactosa, transforman galactosa en glucosa y producen la glicolisis con formación de ácido láctico; los pasos de esta pauta metabólica pueden verse en cualquier tratado de Bioquímica.

El pH baja mucho durante la fermentación, lo que elimina la flora patógena con proliferación de la flora acidófila y termófila. La caseína se coagula parcialmente y se forma un gel constituido por una red de micelas unidas; este gel da la consistencia típica del yogur.

Por otra parte, la fermentación ácida genera una serie de compuestos aromáticos que dan los sabores característicos a cada tipo de yogur; los más importantes son: diacetilo, etanal, acetoína, ácido propiónico, acético, etc.

Para aumentar las ventas, algunas empresas lácteas han lanzado productos análogos al yogur que son azucarados, con sabor a frutas y, en algunos casos, con trozos de frutas y espesantes; muchos de estos productos están pasterizados, en su forma final, para prolongar el período de conservación y no tienen bacterias vivas, que son importantes para el enriquecimiento de la flora intestinal y una de las más importantes virtudes de los yogurs.

9.7.6. Los quesos

Los quesos están formados, en lo fundamental, por la caseína coagulada que retiene grasas, otras proteínas, sales y otros componentes del suero; además, contienen compuestos aromáticos típicos, producidos en procesos fermentativos microbianos, que son específicos de

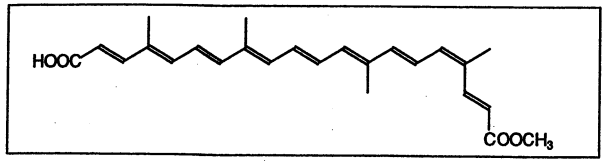


FIGURA 9.7. Estructura de la Bixina.

cada una de las numerosas clases de queso que ofrece el mercado.

El esquema del proceso de fabricación del queso es el siguiente: Pasterización de la leche → Inoculación con la flora microbiana específica → Coagulación de la caseína → Separación del suero → Salado → Maduración.

Antes de la precipitación, se ajusta la composición de la leche a las características necesarias para cada tipo de queso (grasa, proteína y Ca^{2+} principalmente), mediante las adiciones necesarias o por desnatado. En este punto se añaden también, en algunos casos, colorantes que suelen ser carotenoides; uno muy usado es el "Annato" extraído de la semilla de Bixa orellana, cuyo componente principal es la Bixina (Figura 9.7).

Mediante la inoculación de la leche pasterizada se introducen los microorganismos cuyas enzimas van a desarrollar los aromas típicos, producir ácidos que bajan el pH y modificar, en algunos casos, la textura; estos cultivos bacterianos son cuidados, por cada fábrica, como garantes de la calidad de sus productos. La flora usada es muy diversa; bacterias acidófilas, hongos lipolíticos y proteolíticos, etc., por ejemplo el Penicillium roqueforti y el P. camemberti.

La coagulación se produce al añadir, a la leche, la renina (quimosina) o proteasas análogas. En el apartado 9.4, página 348, vimos el mecanismo de coagulación de la caseína. En él influye, también, la disminución del pH debida a la formación temprana de ácido láctico.

La separación del suero se produce por exudación de la masa coagulada cuando se corta y se agita, y se completa con prensado. Entre los quesos duros y los blandos hay grandes diferencias en cuanto al contenido en agua, con una escala desde el 45 al 85%.

La retención de agua es menor cuando hay menos calcio o el Ca^{2+} está secuestrado, lo cual rompe puentes de calcio de la red del coágulo y suelta agua; este efecto se produce por adición de citrato sódico u otros secuestradores.

En la textura y en la retención de agua influye, también, el grado de proteolisis debida a enzimas microbianas o del suero.

La maduración se produce durante un tiempo que varía entre pocas semanas y meses. Durante la maduración se producen reacciones enzimáticas muy diversas:

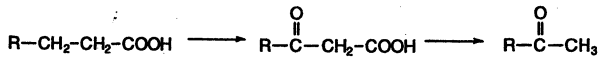
La lactosa es metabolizada por las bacterias lácticas dando ácido láctico que baja el pH a 5-5,5.

Luego, parte del ácido láctico se transforma en propiónico y acético por las enzimas de las bacterias propiónicas.

Otras bacterias forman ácido butírico, diacetilo, acetoína y 2-butanal (ver apartado 6.11.1, página 273) y todos estos compuestos contribuyen a los aromas y sabores típicos.

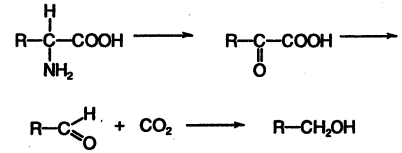
Las lipasas hidrolizan la grasa láctea retenida y dan ácidos grasos libres; como ésta es rica en ácidos de cadena corta (butírico, caproíco), la lipolisis contribuye a los aromas fuertes de algunos quesos. Algunos hongos inoculados, como el P. roqueforti, son muy productores de lipasas.

Por beta-oxidación y descarboxilación de los ácidos grasos se forman metilcetonas que también contribuyen al perfil aromático.



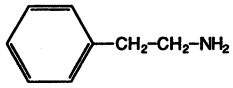
Las proteasas microbianas y del suero actúan sobre las diversas proteínas lácteas, durante la maduración, y producen aminoácidos libres y péptidos cortos que contribuyen mucho a los sabores. A veces, fermentaciones espúreas generan péptidos amargos.

Por transaminación de los aminoácidos, se producen alfa-cetoácidos y, de éstos, aldehídos y alcoholes volátiles.

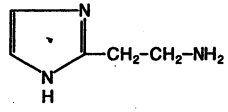


De la cisteína y de la metionina se producen SH_2 y otros compuestos de azufre, que también contribuyen a los aromas de los quesos.

Por las enzimas descarboxilantes de aminoácidos se forman aminas (aminas biógenas) y algunas tienen actividades fisiólogicas notables, como la feniletilamina (de la fenilalanina) que es vasoconstrictora y la histamina (de la histidina) que es alergizante.



Feniletilamina



Histamina

Así pues, la acción enzimática microbiana sobre las proteínas, en los quesos, incide sobre su consistencia y sobre su sabor y aroma, y puede producir compuestos con notables actividades fisiológicas.

Finalmente, en la maduración, se generan compuestos antibacterianos que, junto con el bajo pH, contribuyen a inhibir la flora patógena; el propiónico es uno de ellos y el St. lactis produce nisina que es un antibiótico natural. En algunos casos se ha citado la adición de nitritos.

9.7.7. Subproductos de las industrias lácteas utilizados en otras alimentarias y no alimentarias

La leche descremada, excedentaria en muchas circunstancias, es materia prima para derivados útiles.

En la Figura 9.8 vemos un esquema de su producción.

a) La caseína. La coagulación industrial de la leche puede hacerse por acidificación o mediante las enzimas coagulantes del tipo de la renina (ver apartados 9.4 y 9.7.6, páginas 348 y 357 respectivamente).

Las caseínas ácidas se obtienen bajando el pH a 4,6, con ácido clorhídrico o sulfúrico, y calentando para coagular; luego de separar el líquido, se neutraliza el ácido residual, con lo que se aumenta el contenido salino de la caseína desecada. Para disminuirlo, se puede utilizar una columna de resina de intercambio catiónico, por la que se pasa la leche descremada; la resina descationiza la leche y baja el pH a 5, luego se añade algo más de ácido para bajarlo a 4,6 y se calienta; la caseína obtenida contiene menos sales.

Otro método de coagulación consiste en fermentar la leche, con bacterias lácticas, durante 15-20 h, y luego calentar.

Las caseínas no ácidas se coagulan mediante renina u otras proteasas, y contienen menos sales alcalinas pero más fosfato cálcico.

Las caseínas se usan en pastelería, por su propiedad de retener agua y para mejorar la textura y la conservación, y también para enriquecer cereales para desayuno, pastas, etc. Las caseínas ácidas retienen más agua que las más cálcicas y todas son poco dispersables.

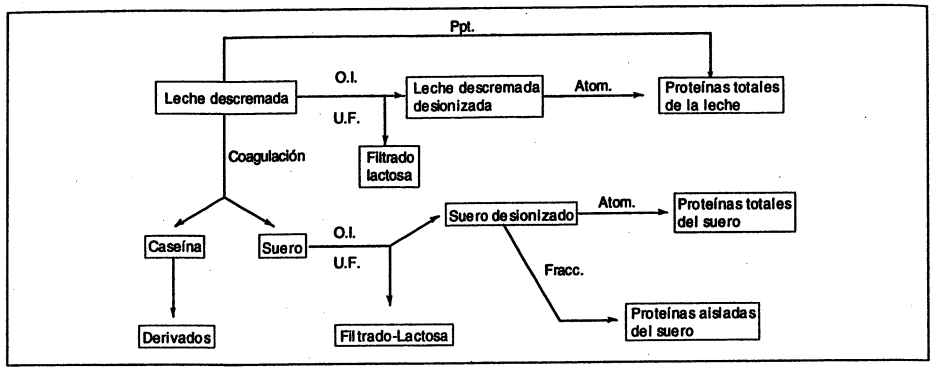


FIGURA 9.8. Derivados industriales de la leche. Ppt = Precipitación. OI = Osmosis Inversa. UF = Ultrafiltración. Atom = Atomización. Fracc = Fraccionamiento (cromatografía, electroforesis, etc.).

Las caseínas ácidas se disuelven, con NaOH o NH_3, para dar soluciones muy viscosas y adhesivas, que se utilizan como colas para aglomerados de virutas, paja, contrachapeados, etc. Una caseína desnaturalizada con nitrobenceno, para evitar su empleo en alimentos, se ha utilizado mucho como adhesivo en la industria de la madera; actualmente, con el desarrollo de los polímeros de urea-formol, y tantos otros adhesivos sintéticos, han perdido mucho mercado.

Una emulsión de aceite de petróleo (spindle-oil) que se utiliza para combatir plagas de frutales, se fabrica con una disolución de caseína en amoniaco, como emulgente.

Existen, en el mercado, caseinatos sódico y amónico, en polvo, que tienen importantes aplicaciones y se obtienen por neutralización de las caseínas ácidas y desecación por atomización. Sus soluciones son emulgentes, porque el caseinato se sitúa en la interfase agua-grasa y estabiliza la emulsión; también son espumantes, por la misma acción en la interfase aire-líquido; son muy viscosas y retienen mucha agua. Lo más importante es que mantienen estas propiedades en un amplio intervalo de pH: débilmente ácido, neutro y alcalino.

Se utilizan en productos cárnicos, comidas preparadas, confitería, helados, cremas, postres, margarinas de bajo contenido graso, etc.

Para mejorar la textura de productos horneados se usan caseinatos cálcicos.

De la caseína se obtienen algunos derivados con propiedades y para usos especiales; por ejemplo, una caseína semihidrolizada enzimáticamente es más espumógena, y un hidrolizado ácido, rico en aminoácidos libres, se usa para enriquecer y saborizar platos preparados y para medios de cultivo en fermentaciones industriales.

Algunos derivados de la caseína, obtenidos por acetilación, fosforilación, o succinilación, tienen modificadas la acidez y las cargas iónicas, lo que les da características específicas adaptables a necesidades concretas de la industria alimentaria.

b) Proteínas del suero de la leche. Las proteínas obtenidas del suero de la leche, después de precipitar la caseína, tienen propiedades hidratantes y emulgentes mejores y un alto valor biológico.

El suero contiene alrededor del 7% de sólidos disueltos, constituidos principalmente por lactosa (70%), proteínas (12%) y sales (9%). El suero más válido para obtener sus proteínas, es el procedente de la coagulación de la caseína con enzimas del tipo renina; es el llamado suero "dulce"; las obtenidas del suero "ácido" son de baja calidad.

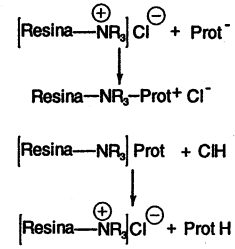
Para la obtención industrial de las proteínas del suero, se utilizan varias técnicas: la diálisis, la fijación y elución con resinas de intercambio iónico, y la precipitación.

El desarrollo de las técnicas de diálisis con sus modalidades de ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis, y los nuevos tipos de membranas disponibles, permiten desionizar los sueros y separar los azúcares de las disoluciones de proteínas. Así se preparan concentrados proteicos poco desnaturalizados.

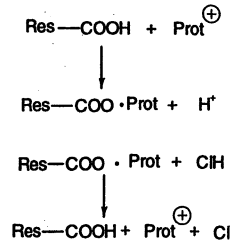
Por ósmosis inversa o ultrafiltración, el suero se puede concentrar sin desnaturalizarlo; mediante una diálisis frente a agua desionizada, se elimina la mayor parte de sales y de lactosa. Así se obtiene un concentrado con más del 75% de proteínas.

El método de intercambio iónico permite separar las proteínas del suero, utilizando una resina de cambio aniónico (de amionio cuaternario) y otra de cambio catiónico (carboxílica o sulfónica), bien por columnas o bien por agitación con las resinas; según el pH, las proteínas séricas están con carga neta + o −.

A pH cercano a 7, están, en su mayor parte, como aniones, se fijan en la columna aniónica y se eluyen con ClH.



Las proteínas con carga + se fijan en la columna catiónica y se eluyen también con ácido



Las soluciones proteicas eluidas se concentran por ósmosis inversa y se desecan, generalmente por atomización. La desnaturalización de las proteínas, que finalmente influye en las propiedades del producto, depende principalmente del daño térmico sufrido en la concentración y la desecación. El producto sólido contiene más del 90% de proteínas.

Un método más sencillo es la precipitación por desnaturalización térmica en medio ácido. Se acidifica el suero hasta pH 4,5 y se calienta a 95 °C para precipitar las proteínas. Luego se centrifuga, y la suspensión proteica concentrada se lava con agua, se recentrifuga y se deseca a baja temperatura.

Las propiedades de las proteínas séricas, que hacen interesante su uso en la industria de alimentos, son principalmente su solubilidad en un amplio margen de pH ácido y alcalino y su poder emulgente y espumante. Estas propiedades se pierden, en gran parte, con la desnaturalización. En cambio, las desnaturalizadas forman geles firmes y sirven para obtener texturas deseadas en otros alimentos. Además, las proteínas del suero tienen un alto valor biológico (cercano a 100) y semejante al de las proteínas de huevo, con valores de lisina muy altos. Las proteínas séricas tienen muchas aplicaciones en la industria alimentaria: como emulgentes o espumantes en pastelería, en la fabricación de chocolates, cremas, postres, helados, etc.; como espesantes y gelificantes en platos preparados, salsas, productos cárnicos, quesos, etc.; y para aportar lisina a los cereales, en alimentos infantiles, cereales de desayuno, galletas, pastas, bollería, etc. También mejoran

la textura de los productos de panificación, por formación de estructuras complejas con el gluten. Otras muchas aplicaciones pueden ser ensayadas en las industrias.

Como en el caso de las caseínas, las propiedades de las proteínas séricas pueden ser modificadas por tratamientos químicos o enzimáticos, hidrólisis y acilaciones principalmente.

Por cromatografía y electroforesis se pueden separar algunas proteínas séricas de aplicación médica; la lactoferrina transporta hierro a través de la pared intestinal y, además, es bacteriostática y se ha propuesto contra la caries y afecciones bucales, y para añadir a las leches para lactantes como protección de infecciones bacterianas. Propiedades antimicrobianas semejantes tiene la peroxidasa del suero.

c) Proteínas totales. Por coagulación de la leche descremada, con ácido más calor, se precipitan conjuntamente la caseína y las proteínas del suero, en forma de un complejo que participa de las propiedades de sus componentes, que hemos visto en los apartados anteriores.

Un producto análogo se obtiene por coagulación a 90-95 °C con adición de cloruro cálcico.

Ambos tienen gran parte de sus proteínas desnaturalizadas, pero conservan las propiedades emulgentes y espumantes y tienen muchas aplicaciones en industrias alimentarias.

Un producto mixto, que contiene lactosa y todas las proteínas, se obtiene por desionización, concentración y secado de la leche descremada; si la lactosa se hidroliza previamente, el producto es más edulcorante y apto para personas intolerantes al disacárido.

d) La lactosa. La lactosa es un subproducto importante de las industrias lácteas del que se consumen alrededor de 500 millones de Kg.

Se obtiene del suero de queso; las proteínas séricas se precipitan por coagulación térmica, en medio ácido, y el caldo filtrado se neutraliza y se concentra, en evaporadores a baja temperatura; después de separar la parte de sales que precipita, se completa la concentración hasta el 60-65% de sólidos, se siembran microcristales de lactosa, y se deja cristalizar. Centrifugando el magma cristalizado se obtiene una lactosa bruta, algo coloreada, que se purifica por una o más recristalizaciones.

Según la temperatura de cristalización se obtienen las formas alfa o beta (ver apartado 9.2, página 345).

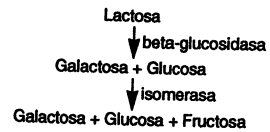
La lactosa es útil cuando se desea la consistencia de azúcar ligeramente concentrado, con menos dulzor que con sacarosa; el poder edulcorante de la sacarosa es cuatro veces mayor que el de la lactosa, aproximadamente. Además, las mezclas de lactosa y sacarosa, dan una textura cristalina suave cuando se enfrían, lo que es importante en la fabricación de helados.

Por el pardeamiento de Maillard, mejora el color tostado de los productos horneados.

Se consume mucho, en la industria farmacéutica, como excipiente, sobre todo en comprimidos; y se advierte, en tales casos, de la posibilidad de daños a las personas con intolerancia a este azúcar (apartado 9.2, página 345). Normalmente, en el intestino, la lactosa se hidroliza a glucosa y galactosa y ésta se metaboliza rápidamente a glucosa; por tanto, a efectos de la glucemia y del aporte calórico, la lactosa equivale a dos moléculas de glucosa.

En el mercado existen varios derivados de la lactosa.

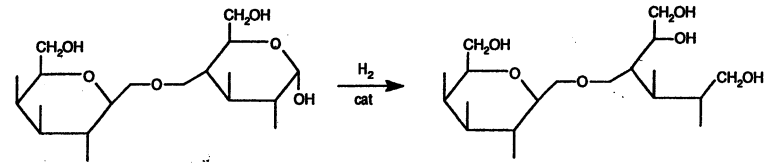
La lactosa hidrolizada, tiene doble dulzor y permite jarabes concentrados sin cristalizar; la hidrólisis se hace con beta-galactosidasa del Aspergillus niger. Un jarabe todavía más dulce, para uso en industrias alimentarias, se fabrica isomerizando el hidrolizado con fructosa-isomerasa (apartado 3.7.4, página 123).



La hidrólisis previa de la lactosa impide la cristalización de ésta en las leches descremadas concentradas (apartado 9.7.3, página 356), y la lactosa hidrolizada no tiene el problema de la intolerancia.

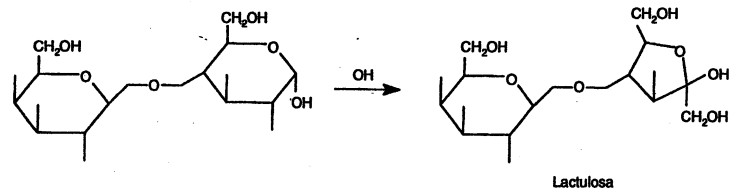
También se fabrica un jarabe, edulcorante y rico en proteínas de alto valor biológico, por hidrólisis enzimática de la lactosa del suero de queserías y concentración. Este jarabe es útil para enriquecer cereales, galletas y especialidades de bollería y pastelería, y contribuye al color tostado de los productos horneados.

Por reducción de la lactosa se obtiene el "lactilol" (3-galactosidil-sorbitol)



que es un producto higroscópico y edulcorante con gran capacidad de retención de agua. No se hidroliza ni se absorbe en el intestino y no afecta a la glucemia ni al aporte calórico; no es sustrato para la flora bucal cariogénica y se usa en chicles anticaries; como el sorbitol y el xilitol, es ligeramente laxante y se usa en medicina infantil.

Por isomerización de la lactosa en medio básico (con aluminato sódico), se obtiene la lactulosa que también se usa en medicina infantil contra el estreñimiento.



RESUMEN

1. La leche es un alimento muy equilibrado en nutrientes porque es el único cuyo fin natural es servir de alimento.

2. La leche está formada por un suero que contiene azúcares, sales minerales, proteínas, vitaminas, etc.; un componente proteico sólido, en dispersión coloidal, constituido principalmente por caseína y una emulsión de grasa formada por glicéridos, vitaminas liposolubles y esteroides.

3. El azúcar característico de la leche es la lactosa; algunos grupos humanos no la pueden digerir porque cuando adultos carecen de la galactosidasa necesaria; algunas empresas fabrican leche, previamente tratada con esta enzima. En los procesos industriales, la lactosa, con los aminoácidos, produce oscurecimiento de la leche.

4. La grasa de la leche, es rica en ácidos grasos saturados y en colesterol, que son aterogénicos. La emulsión está estabilizada por una doble capa de fosfolípidos y proteínas que se altera por el calor, con lo que se separa la crema. Las proteínas de la leche son la caseína, en suspensión coloidal, y las disueltas en el suero; la caseína es la más abundante (80%). En conjunto, están bien equilibradas en aminoácidos esenciales y su valor biológico es muy alto.

5. Las micelas de caseína son un complejo de fosfoproteínas y glicoproteínas, con una estructura submicelar compleja que le da su gran estabilidad.

6. Por proteasas específicas y en medio ácido, la estructura micelar se desestabiliza y se produce la coagulación de la leche; la coagulación enzimática se usa en la fabricación del queso.

7. Hay también, en la leche, numerosas enzimas; la inactivación de la fosfatasa alcalina se toma como índice de adecuada pasterización.

8. Es muy importante el aporte en minerales y vitaminas, sobre todo de fósforo y calcio y de B_2, B_{12} y A y también de pantoténico, C, B_1 y B_6.

9. Los cambios en los componentes lácteos, que se producen en los procesos de pasterización, esterilización, concentración y deshidratación, se describen en este capítulo.

10. Muchos derivados lácteos (queso, yogur) se basan en la coagulación de la caseína. Los aspectos químicos y bioquímicos de la coagulación y de las fermentaciones de estos productos, influyen decisivamente en la marcha de los procesos y en la calidad de los productos. La coagulación se hace mediante proteasas específicas, cuyo mecanismo de acción se describe en este capítulo, así como las transformaciones posteriores.

11. Otros productos industriales derivados de la leche son la caseína, las proteínas del suero y la lactosa; todos ellos tienen aplicaciones importantes en la industria de alimentos.

10

PRODUCTOS CÁRNICOS

En este capítulo vamos a estudiar la estructura y la bioquímica de la fibra muscular como base para el conocimiento de los dos procesos fundamentales que modifican la carne después del sacrificio: el "rigor mortis" y la maduración.

Veremos también los componentes que tienen valor nutritivo o influyen en la calidad (proteínas diversas, la mioglobina causa del color rojo, vitaminas, aminoácidos, enzimas, etc.) y su relación con los procesos industriales de elaboración y envasado, tanto de la carne fresca o congelada, como de sus derivados (embutidos, jamones, etc.).

10.1. Aspectos generales

La carne es uno de los alimentos básicos de la humanidad, desde sus orígenes; con los cereales constituyen la fuente de nutrientes de mayor consumo, aportando proteínas de muy buena calidad, vitaminas y calorías.

Sin embargo, las proteínas cárnicas son mucho más caras que las vegetales; en la ganadería, cada siete kilos de las proteínas de los piensos se convierten en un kilo de proteínas animales. Así resulta que la proporción de productos cárnicos en la dieta es alta en los países ricos y muy baja en los países pobres.

Corrientemente, llamamos carne al músculo esquelético de los animales de sangre caliente, producidos principalmente por las técnicas ganaderas modernas y, en parte, por la caza; las carnes de vaca, cerdo, carnero, cabra y pollo son las más consumidas. Además del músculo, son productos cárnicos: la sangre, grasas, vísceras, huesos, etc., de los animales, que se utilizan para obtener cerca de mil tipos de alimentos y algunos productos industriales como la gelatina.

La gran industria cárnica comienza en los mataderos que actualmente disponen de técnicas avanzadas y automatizadas de sacrificio, despiece, almacenamiento y envasado, con altas exigencias sanitarias.

10.2. La estructura del músculo

Para comprender bien los cambios que se producen en la carne después del sacrificio, es conveniente conocer la estructura del músculo y el mecanismo de la contracción.

La unidad estructural del músculo es la célula muscular o *fibra muscular* individual. Es una célula muy larga (varios cm de longitud, habiéndose descrito hasta de 30 cm) con muchos núcleos distribuidos por toda su longitud, y contiene un haz de largas fibrillas proteicas de 1-2 micrometros de diámetro, paralelas a lo largo de la célula, que constituyen el aparato contráctil; estas fibrillas se llaman *miofibrillas* (miosina y actina). La célula muscular (fibra muscular) está separada por una membrana, llamada *sarcolema,* que se pliega en involuciones dentro de la célula formando los túbulos T; esta organización interviene en el mecanismo de la transmisión nerviosa y de la contracción.

El plasma celular, llamado *sarcoplasma,* contiene numerosos enzimas, inclusiones de glucógeno y grasa, y las mitocondrias, sede principal del metabolismo oxidativo productivo de ATP, que aporta la energía de la contracción.

El *retículo sarcoplásmico*, tiene también una función neuro-metabólica y está conectado con los túbulos T.

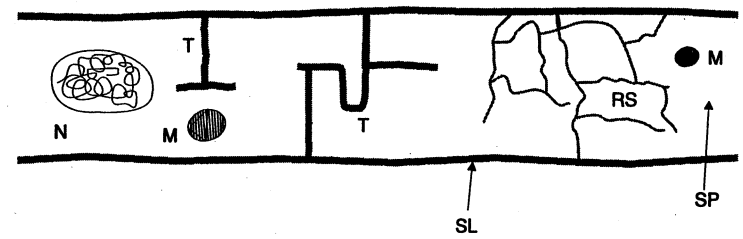
En la Figura 10.1, vemos tres esquemas estructurales de la fibra muscular.

Sobre la membrana celular, cada fibra muscular está rodeada de tejido conjuntivo, formando una capa que se llama *endomisio* (Figura 10.2).

Un haz de muchas fibras forma una unidad envuelta por otra capa más gruesa de tejido conjuntivo, que se llama *perimisio*. Una agrupación de muchos haces forma un músculo que también está envuelto por otra capa más gruesa de tejido conjuntivo llamada *epimisio*. El epimisio, en los extremos del músculo, termina en tendones que se unen al esqueleto. Todas estas capas conectivas están unidas de modo que hay una continuidad en todo el tejido conjuntivo. En el seno de éste están los vasos y nerviaciones y las células grasas.

10.3. El sistema contráctil de la célula muscular y el mecanismo de la contracción

La miofibrilla está formada por dos filamentos proteicos principales: filamentos gruesos, constituídos por moléculas de *miosina,* y filamentos delgados, constituídos por moléculas de actina principalmente; ambos son filamentos largos que se solapan a lo largo de la miofibrilla (Figura 10.3).



SL = Sarcolema-Membrana celular.

T = Túbulos T - Invaginación de la membrana celular.

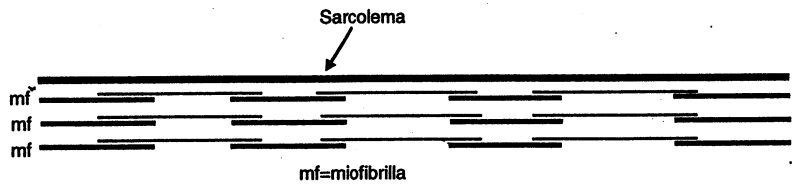
RS = Reticulo sarcoplásmico.

N = Núcleo.

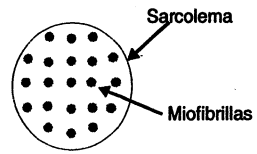
M = Mitocondria.

SP = Sarcoplasma.

A) Corte longitudinal de la fibra muscular (sin miofibrillas).



B) Corte longitudinal de la fibra muscular, mostrando la disposición de las miofibrillas.



C) Corte transversal de una fibra muscular, mostrando el haz de miofibrillas.

FIGURA 10.1. Esquemas estructurales de la fibra muscular.

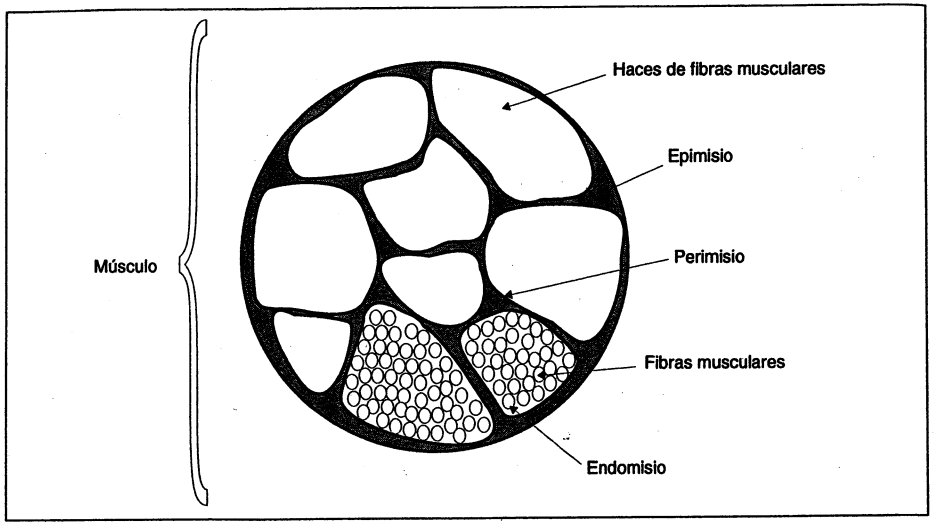


Figura 10.2. Esquema simplificado del corte transversal de un músculo.

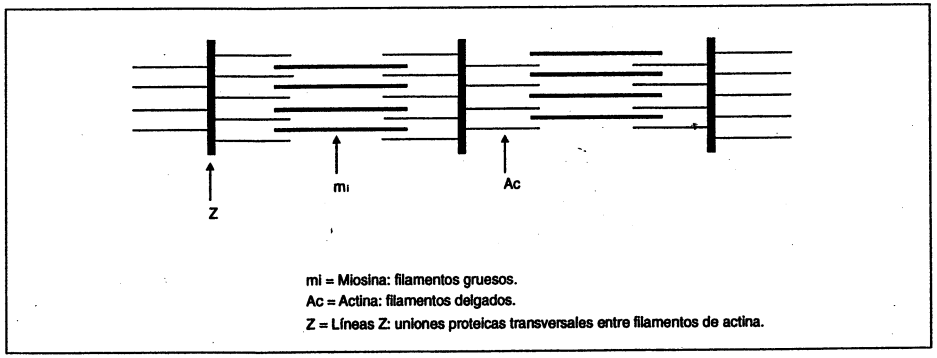


FIGURA 10.3. Esquema de la estructura de la miofibrilla. Corte longitudinal. Estado relajado.

Los filamentos gruesos tienen una longitud de 1500 nm y un diámetro de 16 nm; los filamentos finos tienen 1.000 nm por 7 nm.

Esta estructura de bandas delgadas y gruesas y las líneas Z hacen que, al microscopio, la fibra muscular aparezca estriada, es decir con bandas transversales claras y oscuras.

La contracción del músculo se produce por deslizamiento de las bandas delgadas y gruesas como se ve en la Figura 10.4.

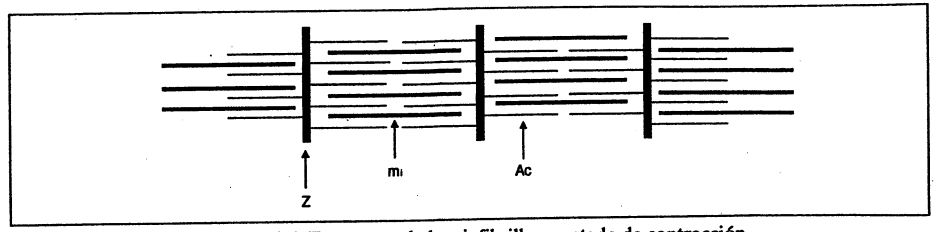


FIGURA 10.4. Estructura de la miofibrilla en estado de contracción.

10.3.1. El filamento grueso

Cada filamento grueso está formado por 400 moléculas de miosina, y cada molécula de miosina es una doble hélice de dos cadenas largas lineales de proteínas de 500 KD; en su cabeza, estas cadenas tienen un plegamiento definido con actividad enzimática de ATP-asa y capacidad de ligarse con actina (Figura 10.5).

Las cabezas de la miosina sobresalen del cilindro largo formado por la doble hélice y están distribuidas en espiral (Figura 10.5) de tal modo que conectan con los filamentos delgados, en seis direcciones (Figura 10.6) con una distribución hexagonal.

10.3.2. El filamento delgado

El filamento delgado es también una doble hélice, pero cada hebra no es una cadena lineal, sino un rosario cuyas cuentas están formadas por una proteína monómera globular de unos 50 KD (Figura 10.7).

El monómero globular se libera en solución acuosa pero, en presencia de sales de Mg^{2+}, Ca^{2+} y de ATP, se polimeriza en la forma de rosario; cada molécula larga de actina interacciona con tres moléculas de miosina (Figura 10.6).

En el filamento delgado, además del doble rosario de actina, se acoplan otras dos proteínas: la *tropomiosina* y la *troponina*.

La tropomiosina es una proteína alargada (2 × 45 nm), alfa-helicoidal, de 70 KD que se une a los canales de la espiral de actina longitudinalmente; la troponina es una proteína globular que está situada, a intervalos regulares, sobre la actina. Ambas tienen una función importante en el mecanismo de la contracción.

10.3.3. La contracción muscular

Sobre este sistema, el mecanismo de la contracción se dispara por la llegada de un impulso nervioso a la membrana celular (sarcolema), que se transmite al interior a través de sus invaginaciones tubulares (túbulos T) y produce

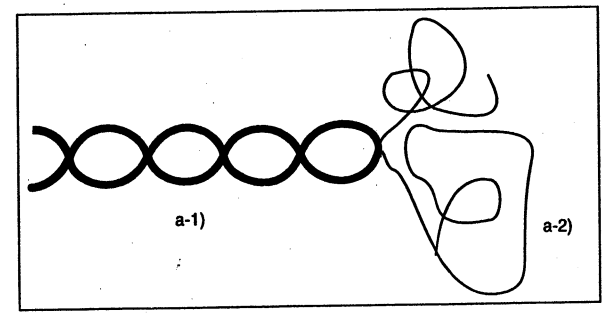


FIGURA 10.5. Estructura de las moléculas de miosina y su disposición en un filamento grueso. a) Molécula de miosina. a-1) Zona fibrosa. a-2) Zona globular.

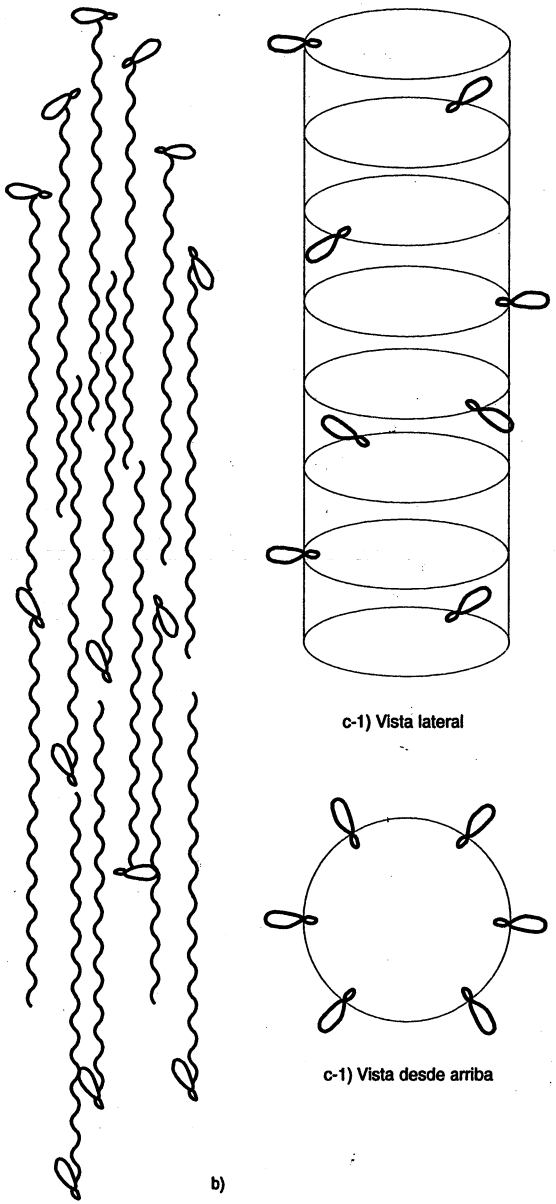


FIGURA 10.5. (Continuación). b) Ordenación de las moléculas de miosina en un filamento grueso. c) Situación de las zonas globulares de la miosina en un filamento grueso esquematizado como un cilindro.

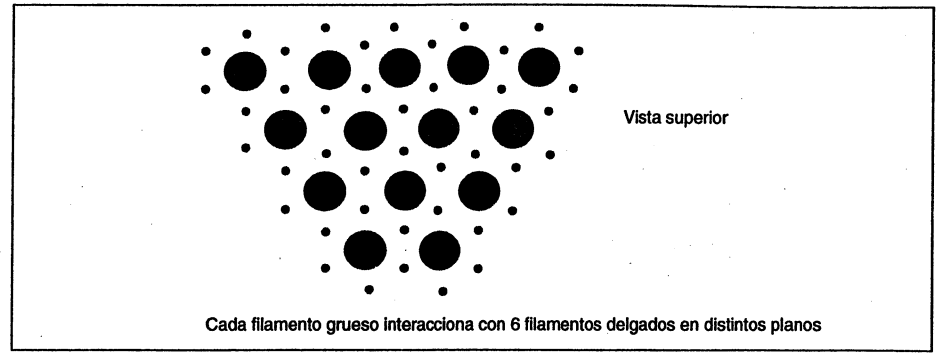


FIGURA 10.6. Interacciones transversales de las cadenas de miosina.

una liberación de Ca^{2+} del retículo sarcoplasmático al sarcoplasma.

El Ca^{2+} desencadena la serie de eventos que conduce a la contracción. El Ca^{2+} se une a la troponina. El complejo troponina-Ca^{2+} introduce un cambio estructural y posicional de la tropomiosina. Este cambio activa la actina por destape de sus sitios activos. Se produce la unión actina miosina con hidrólisis simultánea de ATP, giro deslizante y contracción de las miofibrillas.

El giro contráctil se produce por interacción de las cabezas terminales de la miosina con los sitios activos de la actina, y la hidrólisis de ATP por la acción enzimática de las mismas cabezas, que aporta la energía de la contracción. Es un mecanismo muy fino cuyos detalles pueden consultarse en algún libro avanzado de Bioquímica.

El músculo necesita un aporte importante de ATP que se produce, en las mitocondrias, por el ciclo tricarboxílico, cuando hay suficiente aporte de O_2. En los esfuerzos duros y continuados, si el aporte de O_2 por la sangre es insuficiente, la oxidación va por la vía glicólisis → ácido láctico, ahorradora de O_2 y con menor rendimiento energético. El ácido láctico baja el pH y produce dolor muscular.

En la relajación normal, el Ca^{2+} se reabsorbe en el retículo endoplásmico y baja en el sarcoplasma, el complejo Ca^{2+}-troponina se descompone y todo el mecanismo de la contracción retrocede a su estado relajado.

10.4. Componentes del sarcoplasma

Alrededor del 25% de las poteínas totales de la célula están disueltas en el sarcoplasma, lo que supone una elevada concentración.

Una gran parte son enzimas que participan en el metabolismo oxidativo de la glucosa, muy activo en el músculo, y en el del ATP. La otra parte importante es la mioglobina, proteína férrica que da el color rojo a la carne y constituye el 2,5% de la materia seca.

También hay, en el sarcoplasma, péptidos y aminoácidos.

10.4.1. La mioglobina

La estructura de la mioglobina es semejante a la de una de las cadenas de la hemoglobina tetrámera (Figura 10.8) (ver las estructuras de la hemoglobina y de los citocromos en un libro de bioquímica).

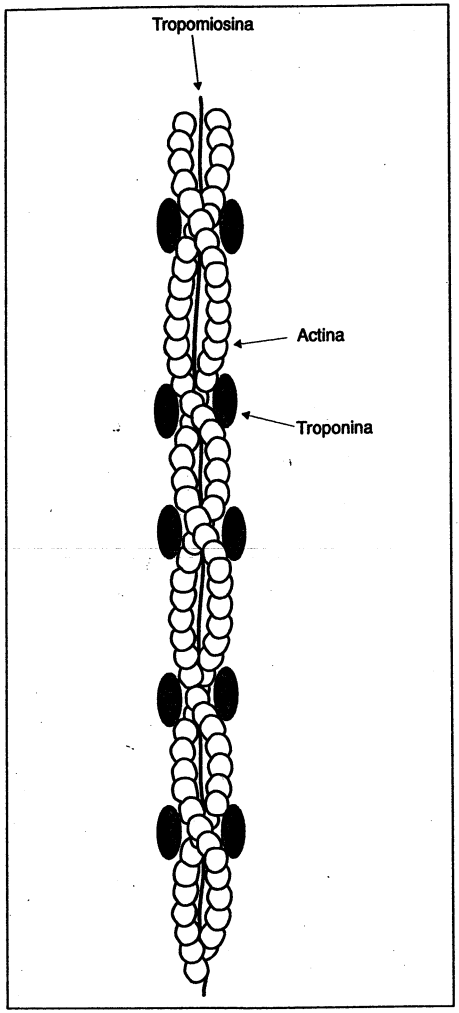


FIGURA 10.7. Estructura de las cadenas de actina y de los filamentos delgados.

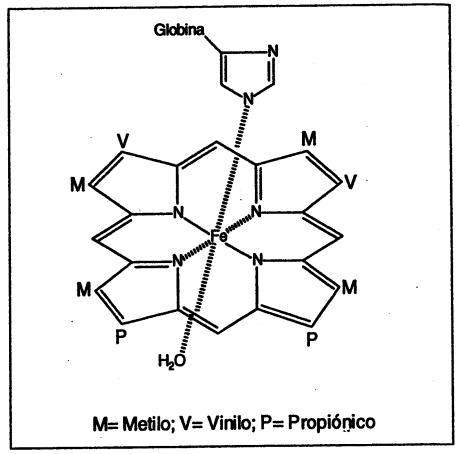


FIGURA 10.8. Estructura de la mioglobina. M = Metilo; V = Vinilo; P = Propiónico.

En la carne hay otros pigmentos férricos: la hemoglobina y los citocromos; pero en la carne desangrada hay muy poca hemoglobina y la cantidad de citocromos en las células es muy pequeña. Así pues, la mioglobina da el color a la carne y aporta más del 90% del hierro que contiene. En el músculo vivo, la hemoglobina oxigenada cede el O_2 a la mioglobina, porque el complejo mioglobina-O_2 es más estable a la baja presión parcial de O_2 en la célula muscular, y constituye su reserva de oxígeno.

$$\text{Hemoglobina-}O_2 + \text{mioglobina} \rightleftarrows \text{hemoglobina} + \text{mioglobina-}O_2$$

$$\text{Mioglobina-}Fe^{2+}\text{-}O_2 \overset{\text{anoxia}}{\underset{O_2}{\rightleftarrows}} \text{mioglobina-}Fe^{2+} + O_2$$

La mioglobina-O_2 tiene color rojo brillante característico de la carne fresca, y la mioglobina es de color púrpura. Con presión parcial de O_2 baja, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} formándose la meta-mioglobina que es parda y no es capaz de fijar O_2; esta oxidación es más fácil a pH 5,5-6. En cambio, con CO y NO tanto la mioglobina como la metamioglobina, forman complejos de coordinación de color rojo (Figura 10.9).

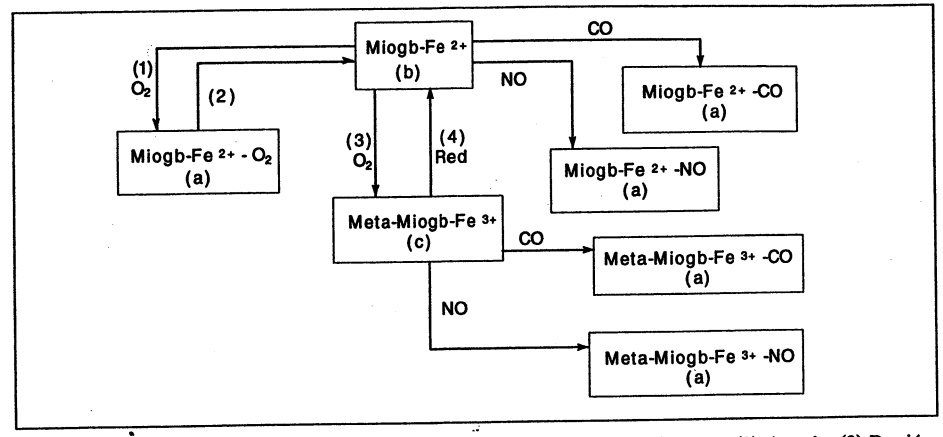


FIGURA 10.9. Modificaciones de la mioglobina. (1) Presión parcial de O_2 suficiente. (2) Anoxia. (3) Presión de O_2 muy baja. (4) Ácido ascórbico. (a) Color rojo. (b) Color púrpura. (c) Color pardo.

10.4.2. Péptidos y aminoácidos en el sarcoplasma

Dos dipéptidos, la carnosina y la anserina se encuentran en el músculo; ambos contienen el aminoácido anormal beta-alanina (véase Figura 10.10).

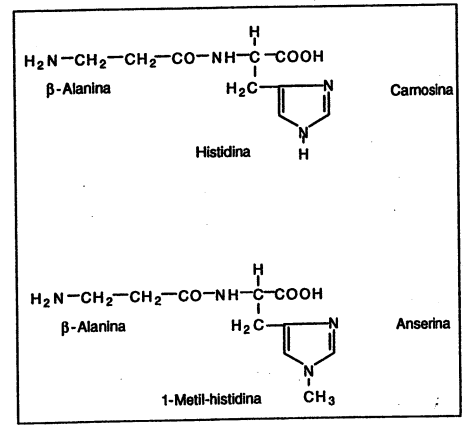


FIGURA 10.10. Péptidos de la carne.

La carnosina abunda en la carne de vaca (2-3 g por Kg de carne) y la anserina en la de aves (alrededor de 0,6 g por Kg de carne).

También hay aminoácidos libres, en proporción de unos 2 g por Kg de carne, y pequeñas cantidades de aminas biógenas que proceden de la descarboxilación enzimática (propia o microbiana) de aminoácidos (histamina, metilamina, putrescina, cadaverina, etcétera) (Figura 10.11).

Estas aminas son tóxicas y alergizantes y pueden alcanzar valores patógenos por alteraciones bacterianas de la carne.

El aumento de bases nitrogenadas es señal de contaminación bacteriana. Una forma de control analítico de ésta es la determinación del *"N básico volátil"*; la carne triturada se mezcla con una base débil (usualmente carbonato de litio) para liberar las aminas; se destila con vapor de agua y se valoran con ácido las bases volátiles recogidas.

La creatina es un aminoácido derivado de la guanidina que está en el músculo en cantidad notable (alrededor de 5 g por Kg de carne) y en equilibrio con su lactama la creatinina (Figura 10.12).

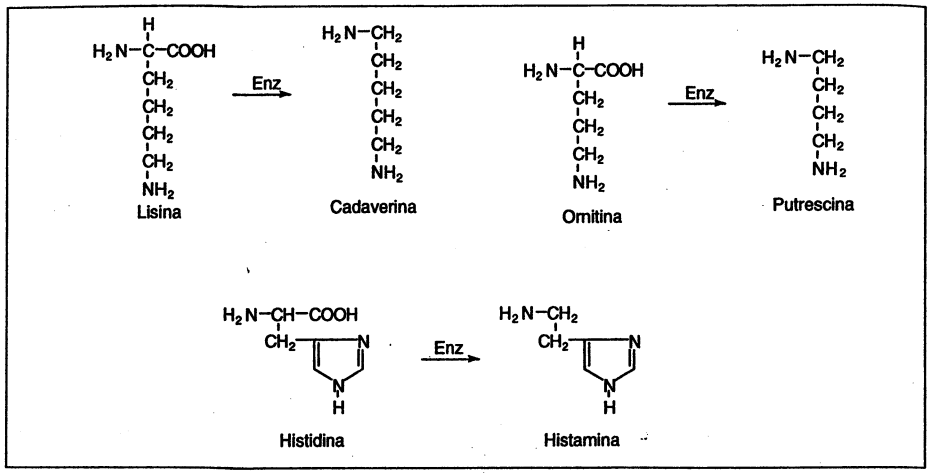


FIGURA 10.11. Aminas biógenas en la carne alterada.

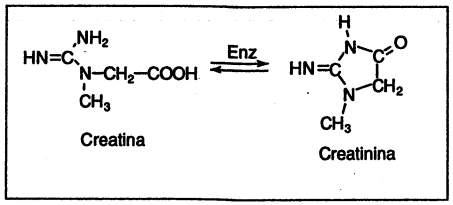


FIGURA 10.12. Equilibrio creatina-creatinina.

La creatina es fosforilada por el ATP, y el fosfato de creatina, cuyo enlace es rico en energía, constituye una reserva que se consume cuando el ATP deja de producirse en el músculo, por anoxia o ejercicio prolongado (Figura 10.13).

La creatina, la carnitina y la anserina sirven como criterios analíticos para identificar extractos de carne.

10.5. El tejido conjuntivo del músculo

En el apartado 10.2, página 366, hemos visto que el tejido conjuntivo envuelve al músculo, a los haces de fibras musculares y a las fibras, impregnando toda la carne.

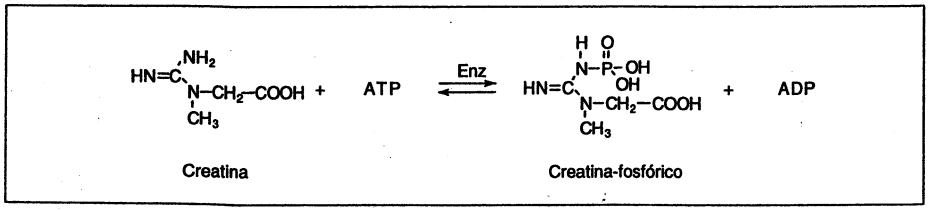


FIGURA 10.13. Fosforilación de la creatina.

La parte principal del tejido conjuntivo son las fibras de colágeno, constituidas por moléculas proteicas alargadas helicoidales, unidas en triple hélice y agrupadas en haces (ver un tratado avanzado de Bioquímica).

En el tejido conjuntivo, las fibras de colágeno están rodeadas de materiales amorfos (proteínas y polisacáridos) y por células grasas.

El colágeno es muy rico en prolina y en hidroxiprolina y ello contribuye a su estructura fibrosa de triple hélice, pero también es la causa de su bajísimo valor biológico. El contenido en hidroxiprolina de un producto cárnico se usa como índice analítico del contenido en colágeno.

El colágeno se degrada por algunas proteasas específicas (colagenasas) y también por el calor. El colágeno se encoge cuando se calienta a temperatura moderada; con agua, a temperatura elevada, se destruye la estructurea helicoidal transformándose en "gelatina", cuyas moléculas están plegadas en forma irregular.

La "gelatina" muy purificada se utiliza como gelificante en la industria de alimentos y en la práctica culinaria, y las calidades bajas se usan como colas (cola de carpintero). Se obtiene de los huesos y pieles de mataderos; se limpian y desengrasan por lavados con agua caliente y luego con ácido clorhídrico, que disuelve gran parte del fosfato cálcico del hueso; luego, se cuece con agua, en autoclave, para obtener la solución de gelatina.

La solución se concentra, se esteriliza, se enfría y se extiende en láminas para secar. Se obtienen placas traslúcidas y flexibles que hinchan con agua fría, son solubles en agua caliente y tienen gran poder gelificante; en otros casos se extrusiona en tiras para secar y cortar.

La gelatina se usa, en la industria de alimentos, para dar consistencia gelatinosa a muchos derivados cárnicos (jamones cocidos, embutidos, etc.), para evitar exudación de agua en productos cuajados (yogur, etc.), para fabricar caramelos blandos y otros productos de confitería, para helados y postres diversos, etc.

También se usa, en la fabricación de papel, como apresto, para cápsulas en medicamentos, y como gelatina de cinta fotográfica; en estos casos, suelen ser gelatinas modificadas: por esterificación por ácido ftálico (ftalil-gelatinas), por coagulación con formol, etc.

En la cocción de la carne, parte del colágeno se gelatiniza dando la estructura suave característica.

10.6. Componentes nutritivos de la carne

En una carcasa de vacuno de carne, alrededor del 60% es masa muscular, y la proporción de hueso y grasa es muy variable.

En el Cuadro 10.1 vemos la composición media de la carne de vacuno.

CUADRO 10.1. Componentes de la carne de vacuno. Valores medios aproximados. En gramos por Kg de filete sin adherencias grasas.

Agua	720
Proteínas	220
Grasa	30
Glucógeno y otros H. de C.	10
Compuestos nitrogenados no proteicos	10
Sales minerales	10

Las carnes de pollo y de vacuno tienen proporciones semejantes; la carne de ovino es más rica en grasa (aproximadamente 5%) y la de porcino todavía más (aproximadamente 9%).

10.6.1. Proteínas

El colágeno constituye el 4-8% de las proteínas de la carne (1-2% sobre filete fresco).

Para conocer el contenido en carne de un producto cárnico, se analiza el N total por el método de Kjeldhal y se calcula la cantidad de carne, teniendo en cuenta la proporción media en proteínas (21,5) y aplicando el factor 6,25 de transformación de N a proteínas cárnicas.

La carne es rica en aminoácidos esenciales, sobre todo en lisina (Cuadro 10.2); su valor biológico es de 76, muy inferior al de las proteínas de huevo y de leche, lo que se debe a las deficiencias de triptófano y de fenilalanina, un aminoácido éste que abunda en la mayor parte de los alimentos.

CUADRO 10.2. Aminoácidos esenciales de la carne. g/100 g de proteína. Valores medios aproximados.

Lisina	9,5
Leucina	8,5
Metionina+cisteína	5,5
Isoleucina	5
Valina	5
Treonina	4,5
Fenilalanina	4
Triptófano	1

El valor biológico de las proteínas de la carne depende mucho de su proporción de colágeno, ya que éste es muy rico en glicina, prolina e hidroxiprolina y su valor biológico es bajísimo.

Al freír o asar la carne, se alteran algunos aminoácidos: la lisina reacciona con azúcares (pardeamiento de Maillard), otros aminoácidos se descomponen y contribuyen a los sabores de los asados. Se han descrito algunos productos de la pirólisis de aminoácidos que son tóxicos.

10.6.2. Las grasas de la carne

Las grasas del ganado de carne son de dos tipos: las que forman el tejido adiposo subcutáneo, o están junto a las vísceras o en el interior de la carcasa, y las que impregnan el tejido muscular en células adiposas incluidas en el tejido conjuntivo; esta última es la parte grasa de la carne magra.

Las grasas del primer tipo (sebo o tocino) se han estudiado en el Capítulo 5. En el Cuadro 10.3 vemos la composición de la grasa de las carnes de vacuno y de porcino.

CUADRO 10.3. Ácidos grasos del componente graso de la carne. Valores medios aproximados; g/100 g de grasa.

	Vacuno	Porcina
Palmítico	30	26
Esteárico	20	12
Palmitoleico	2	3
Oleico	45	47
Linoleico	2	10
Linolénico	0,5	0,5

Vemos que la grasa de la carne de vacuno (aproximadamente 50% de ácidos saturados), es más saturada que la de cerdo (Más del 60% de ácidos insaturados) por lo que ésta es más enranciable y su p.f. es más bajo; destaca el alto valor del ácido linoleico.

La de carnero es más parecida a la de vacuno y la de pollo es más insaturada y parecida a la de cerdo, con valores muy altos de linoleico-linolénico (18-20%).

Alrededor del 1% de la grasa de la carne son fosfolípidos.

La proporción de colesterol, en la grasa de la carne es baja (alrededor de 750 mg por Kg de carne fresca) en cambio, las vísceras contienen alrededor de 3 g de colesterol por Kg.

10.6.3. Vitaminas y minerales

La carne es rica en vitaminas del grupo B y en vitamina A (Cuadro 10.4).

CUADRO 10.4. Vitaminas de la carne. Valores medios aproximados; en mg/Kg de carne fresca.

	Vacuno	Porcino
Tiamina (B1)	1	10
Riboflavina (B2)	2	2
Niacina (PP)	60	45
Piridoxina (B6)	2	3
Ácido pantoténico	6	5
Cobalamina (B12)	0,02	0,01
Vitamina A	0,22	0,22

ESQUEMA 10.1. Componentes principales de la cane y su papel tecnológico.

Proteínas	Actina Miosina	Constituyen la mayor fracción proteica. Rica en lisina y de alto valor biológico. Responsables de la contracción muscular. Tras el sacrificio producen el rigor mortis y la exudación.
	Sarcoplasmámicas (enzimáticas, emulgentes)	Degradan proteínas tras el rigor mortis. Responsables del ablandamiento en la maduración. Actúan como emulgentes en la fabricación de embutidos gelificados (salchichas, mortadelas).
	Mioglobina	Responsable del color rojo de las carnes y embutidos. Los cambios de su estado de oxidación influyen decisivamente en la tonalidad del color. Con nitritos da el color a embutidos tratados.
	Colágeno	Responsable, en gran parte, de la dureza de la carne. Las colagenasas y algunas proteasas vegetales lo degradan y ablandan los filetes. Por cocción en autoclave, el colágeno (huesos, pieles) produce la gelatina.
Aminoácidos		Influyen en el sabor de las carnes cocinadas. Se degradan por enzimas microbianas (descarboxilación) y dan aminas tóxicas que dan los malos olores de la carne alterada. La creatina, la carnitina y la anserina, sirven como índices analíticos para evaluar extractos de carne.
Grasas		50% de ácidos saturados en vacuno y ovino; son más insaturadas y enranciables las de carne de cerdo y de pollo. Mucho colesterol en las vísceras y poco en la grasa muscular.
Vitaminas y minerales		Importante aporte de vitaminas del grupo B y de vitamina A. Mayores proporciones en las vísceras. Pérdidas importantes en los procesos culinarios. Aporte importante de hierro y fósforo.

La carne de cerdo contiene diez veces más tiamina que la de vacuno y son importantes las aportaciones de pantoténico y cobalamina.

Sin embargo, los órganos, y sobre todo el hígado, contienen proporciones mucho mayores de vitaminas del grupo B y de vitamina A.

El hígado contiene tres veces más tiamina, 30 veces más riboflavina, cuatro veces más niacina y seiscientas veces más vitamina A que la carne.

CUADRO 10.5. Minerales en la carne. Valores medios aproximados; en mg por Kg de carne fresca.

Fósforo (como P_2O_5)	4000
Potasio	3500
Sodio	1200
Magnesio	250
Calcio	150
Hierro	30

La carne aporta a la dieta una proporción importante de hierro y fósforo. La proporción de cenizas es de 1-1,5 g por 100 g de carne fresca, y vemos su composición en el Cuadro 10.5.

10.7. Cambios post-mortem de la carne y su influencia en la calidad

Después del sacrificio se producen dos fenómenos en el músculo: la *rigidez cadavérica (rigor mortis)* y la *maduración.*

La carne del animal recién sacrificada es blanda y extensible y retiene su agua; más tarde, se contrae, se vuelve rígida y dura, no se puede estirar y exuda agua; es el *rigor mortis* que dura de 10 a 30 horas según el tipo de carne. Luego, se ablanda, se vuelve de nuevo ex-

ESQUEMA 10.2. Cambios metabólicos en la carne tras el sacrificio.

Fase de rigor mortis	Metabolismo anaerobio. Consumo de ATP, de fosfocreatina y de glucógeno por vía glicolítica, y formación de ácidos láctico y fosfórico. Bajada de pH. Agotamiento de las reservas y estabilización del pH a 5-5,5. Contracción del músculo y exudación.
Fase de maduración	Lenta acción de las proteasas celulares sobre las miofibrillas contraídas. Relajación, ablandamiento y recuperación del poder de retención de agua.

tensible y mejora su capacidad de retención de agua; es la maduración. De como sucedan estos fenómenos depende, en gran parte, la calidad final de la carne.

Los atributos más importantes de calidad de la carne fresca son la terneza, la retención de agua, el color y el aroma; de ellos trataremos posteriormente.

10.7.1. La rigidez cadavérica

Cuando el animal es desangrado, comienza el proceso metabólico anaerobio; el sistema enzimático del mismo sigue demandando ATP que, en ausencia de O_2, se forma a partir del glucógeno de reserva, por la glicolisis productora de ácido pirúvico, el cual no se oxida a través del ciclo tricarboxílico, sino que se reduce a ácido láctico (ver un tratado de Bioquímica); este proceso tiene un rendimiento bajo en ATP.

Se agotan las reservas de glucógeno, de fosfato de creatina y, finalmente, de ATP y ADP, y el pH baja a valores de 5-5,5 por la formación de ácido fosfórico y de ácido láctico; el ácido láctico aumenta diez veces y el ácido fosfórico cuatro veces.

Entonces se produce la contracción del músculo con rigidez, dureza y exudación, que se llama *"rigor mortis"*. El proceso metabólico se detiene cuando se agotan las reservas o cuando el bajo pH inactiva las enzimas.

La rigidez se produce por acortamiento de las miofibrillas al formarse la unión actina-miosina en forma irreversible; el fenómeno se produce cuando se agota el ATP y el ion calcio se acumula en el sarcoplasma (apartado 10.3, página 366).

El estado del animal, cuando sucede el sacrificio, influye en el modo del rigor mortis y, a su vez, en la calidad final de la carne.

Un animal sacrificado en buenas condiciones, sin ejercicio físico y sin tensión, da una bajada de pH hasta 5-5'5 en 10-24 h y una carne de color rojo, de consistencia normal y buena retención de líquido.

Un animal sacrificado después de un fuerte ejercicio físico tiene casi agotadas sus reservas de glucógeno y de ATP; en consecuencia, se produce poco ácido láctico y poco ácido fosfórico, el pH desciende poco y lentamente, y queda con valores entre 6 y 6,3; la falta de ATP y la acumulación de calcio producen el acortamiento de las miofibrillas y aparece el llamado "rigor alcalino". Este tiene varios inconvenientes: el pH más alto favorece el crecimiento de la flora bacteriana y la carne es oscura, dura y seca; esta carne se designa como DFD (Dry-Firm-Dark) y un caso extremo es la del toro de lidia. Estas características se deben al pH elevado, como veremos al tratar de la maduración.

Otro caso es el de animales sacrificados bajo fuerte tensión nerviosa, productora de adrenalina; éstos tienen su metabolismo acelerado y, después del sacrificio, se produce un consumo inmediato de ATP y una caída rápida de pH a valores próximos a 5, lo que produce la desnaturalización de proteínas con mucha exudación y color pálido; estas carnes se llaman PSE (Pale-Soft-Exudative).

La temperatura también influye en el proceso del rigor mortis; si la carcasa se mantiene a 30-35 °C después del sacrificio, el metabolismo es más activo, la caída del pH es más rápida, la contracción y la desnaturalización de las proteínas es mayor y, por tanto, la retención de agua es menor. Por eso se recomienda un enfriamiento moderado en este período.

La contracción tiene un mínimo a temperaturas cercanas a los 10 °C y es mayor a 0 °C. Por eso, un enfriamiento gradual hasta unos 10 °C mejora la calidad y disminuye la contracción y la exudación. Un descenso rápido hasta cerca de 0 °C, aumenta la contracción, la dureza y la exudación. Cuanto mayor es la contracción en el "rigor" menor es la retención de agua en la carne final. Por eso, la práctica de estiramiento, al colgar las carcasas, mejora la calidad.

10.7.2. La maduración

Tras el período de "rigor", se mantiene la carne a la temperatura de refrigeración y se produce la pérdida de contracción y el ablandamiento de la carne, fenómeno que se llama "maduración"; hay una recuperación parcial del poder de retención de agua y la capacidad final depende, en gran parte, del proceso habido en la rigidez. Cuanto mayor es la contracción del "rigor" menor el ablandamiento y menor la retención de agua.

La maduración se debe, en gran parte, a proteasas específicas de la carne, que se activan con calcio y, a pH 5, actúan sobre las bandas Z que mantienen unidas las moléculas de actina-miosina (apartado 10.3, página 366). Además, parece haber una disociación parcial del complejo actina-miosina y una acción concomitante de las catepsinas, proteasas celulares que actúan sobre proteínas solubles e insolubles.

En las carnes DFD, la dureza se debe a que, al pH alto de 6-6,3, no actúan las proteasas específicas sobre las bandas Z; la sequedad externa a que no hay desnaturalización y el agua es retenida en las células.

En las carnes PSE, hay mucha actividad de proteasas, a pH 5, lo que produce blandura y mucha exudación.

10.7.3. Atributos de calidad

Hemos visto la relación entre la *retención de agua* y la terneza, por una parte, y con las formas de "rigor mortis" y de la maduración, por otra; en este apartado veremos otros aspectos de la calidad.

Una proporción de agua exudada, en la superficie, es beneficiosa porque permite el intercambio de O_2 entre el aire y la carne y mejora el color al reflejar la luz. La superficie demasiado seca o la pérdida excesiva de líquidos, perjudican la calidad. La capacidad de retención de agua es también importante para la fabricación de jamones y salchichas.

La retención de agua se determina con aparatos de presión controlada que miden el agua expulsada al comprimir, o centrifugando la carne antes y después de calentarla.

En la *blandura,* además del estado de las miofibrillas, que hemos visto en el apartado anterior, influye mucho la proporción y el tipo de colágeno. En los animales de más edad las fibras de colágeno se refuerzan por enlaces cruzados, y sus carnes son más duras. Además, en los distintos tipos de músculo varía la estructura y proporción del tejido conjuntivo.

En la carne, hay una colagenasa que actúa durante la maduración y el almacenamiento posterior, y las carnes se ablandan mantenidas en refrigeración. Por otra parte, algunas proteasas vegetales, cómo la papaína de la papaya, la ficina de la higuera o la bromelina de la piña, degradan parcialmente el colágeno y ablandan la carne; en algunos lugares de las islas Canarias, todavía es una práctica culinaria envolver los filetes en hojas de papaya, y también es uso industrial el tratamiento con proteasas por inyección o impregnación.

El *color* de la carne depende de distintas variables: agua superficial, cantidad y estado de la mioglobina y cantidad de hemoglobina de la sangre residual.

En las carnes normales, la mioglobina superficial está en forma de Mioglb-O_2, de color rojo que, con el agua exudada, da el color y el brillo

de la carne fresca; pero, a 5-10 mm de profundidad, la proporción de O_2 es baja y se forma meta-mioglobina (apartado 10.4, página 371), de color pardo. Por la flora bacteriana o por la desecación, el O_2 superficial va disminuyendo y el color pardo avanza hacia la superficie.

La carne cerrada en envases permeables al oxígeno tiene una atmósfera de baja tensión parcial de O_2, que forma meta-Mioglb. parda que no toma O_2.

En la carne cerrada en envases impermeables al oxígeno o al vacío, hay mioglobina que, al abrirse el envase, toma O_2 en la superficie y forma mioglb.-O_2 roja. También se utiliza el envasado con atmósferas interiores que contienen pequeñas proporciones de CO, que da carboxi-mioglobina muy roja y estable.

La metamioglobina puede volver a mioglobina, por reductores como el ascórbico.

Las carnes con poca mioglobina, como las pechugas de pollo o lomo de cerdo, son blancas.

En las carnes anómalas DFD y PSE (apartado 10.7.1, página 378) el color también está alterado. La carne DFD, seca en la superficie, no refleja luz ni difunde O_2, y su color es pardo. Las carnes PSE, con mucha exudación, reflejan mucha luz y su color es claro.

La cocción desnaturaliza la mioglobina, y el hemo liberado se oxida a Fe^{3+}.

En el *aroma de la carne* fresca interviene el ácido láctico y los ácidos grasos de cadena intermedia (cáprico, caprílico, caproico) propios del ganado ovino y caprino; por otra parte, los aminoácidos, péptidos y sales, le dan su sabor típico.

Cuando la carne se altera, la acción microbiana produce las aminas biógenas que le dan sus olores desagradables (Figura 10.11).

Cuando la carne se cuece, y más cuando se fríe o se asa, se producen reacciones muy diversas de descomposición de aminoácidos, de Maillard y de oxidación de grasas, que dan lugar a los aromas peculiares de cada caso. Estos aromas tienen una composición muy compleja en la que abundan los compuestos sulfurados y nitrogenados que dominan el acento. En la Figura 10.14, vemos algunos de ellos. Además se han identificado alcoholes, aldehídos, ésteres y lactones.

10.8. Procesos de elaboración de productos cárnicos. El curado

Además de la carne fresca, las industrias cárnicas obtienen una gran variedad de productos (embutidos, pastas, jamones, etc.) que constituyen un potencial económico muy importante. Esquemáticamente pueden dividirse en mezclas gelificadas cocidas (salchichas, mortadelas, pastas, etc.), embutidos fermentados (salchichón, chorizo, etc.) y piezas curadas (jamón serrano, etc.). En todos los casos, se obtienen productos estables de larga conservación, a diferencia de los embutidos frescos (longanizas, etc.) que tienen vida corta y deben conservarse refrigerados.

Se utilizan carnes, tocinos y varios aditivos: cloruro sódico, nitritos y nitratos, polifosfatos, ácido ascórbico, proteínas lácteas y especias muy diversas.

La sal común es el aditivo principal que aumenta la presión osmótica e inhibe el desarrollo de microorganismos, y disocia y solubiliza proteínas, aumentando la retención de agua.

Un papel semejante tienen los polifosfatos: disocian el complejo actina-miosina, aumentan el pH, mejoran la capacidad de retención de agua y disminuyen la pérdida de ésta en la cocción.

El papel de los nitratos y nitritos está relacionado con la estabilidad del color de los diferentes productos, como veremos después.

Para fabricar embutidos gelificados, la operación fundamental es el picado fino de la carne y de la grasa, con las sales, para dispersar la grasa y obtener una emulsión estable. La sal disocia la actina y la miosina y éstas, sobre todo la miosina, tienen gran poder emulgente, formando membranas proteicas alrededor de las gotitas de grasa; las proteínas sarcoplásmicas también contribuyen a la emulsión. Se forma una pasta con una fase sólida de proteínas insolubles y tejido conjuntivo triturado, y una fase grasa emulsionada en la solución salina. La siguiente operación es el embutido y la cocción que coagula proteínas y forma una estructura tridimensional que es un gel estable. Para mejorar esta cualidad se añaden, en algunos casos, proteínas lacteas (caseína, proteínas del suero o proteínas totales) (apartado 9.7.7, página 359).

Las carnes duras y con poca retención de agua, no son adecuadas para productos cárnicos gelificados.

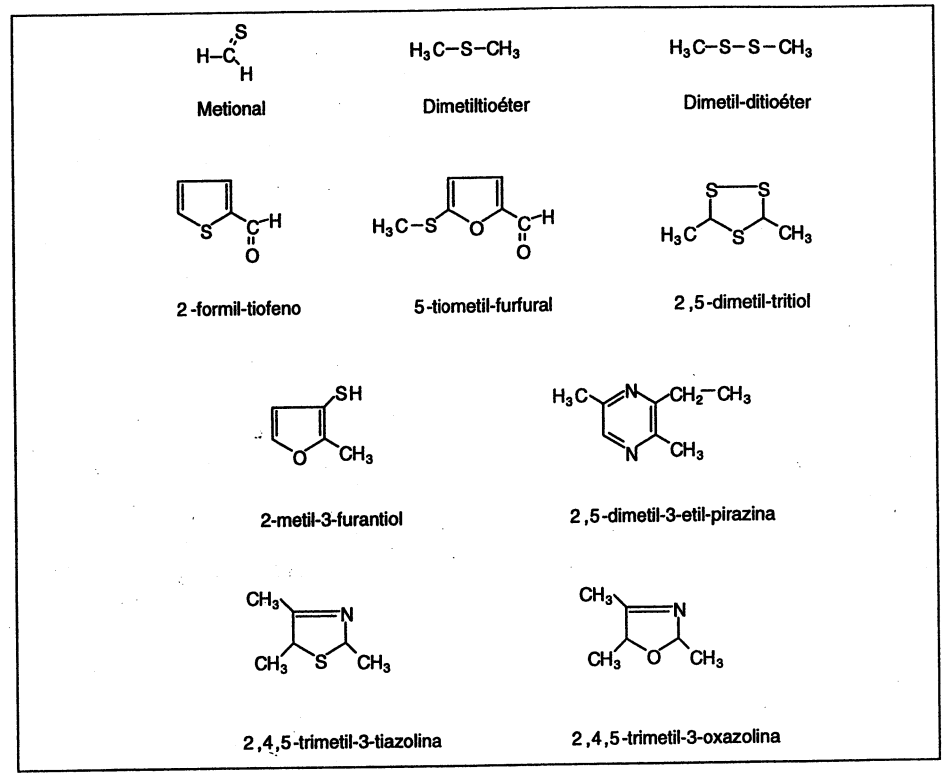
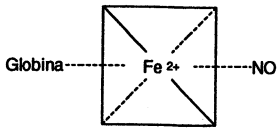


FIGURA 10.14. Algunos componentes de los aromas de carne cocinada.

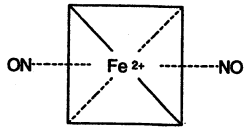
En los embutidos fermentados, la estabilidad la da la fermentación láctica de las mezclas de carne y grasa, picadas con sales, añadiendo glucosa como sustrato y bacterias lácticas seleccionadas; la producción de ácido láctico baja el pH e inhibe el crecimiento de microorganismos indeseables; después de la operación de embutido hay una etapa de secado, en la que se elimina el agua que las proteínas sueltan a pH bajo.

La adición de nitrato potásico o nitrito sódico estabiliza el color, por formación de la nitroso-mioglobina de color rojo estable.



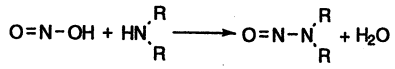
Nitroso-mioglobina

Al cocer, la globina se desnaturaliza y el hemo queda libre formándose el nitroso-hemocromo de color rosado fijo.



Nitroso-hemocromo

Tanto los nitratos como los nitritos son reducidos, en la carne, para dar NO, pero un exceso de los nitritos puede reaccionar con aminas secundarias para dar nitrosoaminas que son cancerígenas.



La presencia de reductores favorece la formación de óxido nitroso y, por eso, se suele añadir ácido ascórbico.

Otro papel importante de los nitritos es la acción antibacteriana contra el Clostridum botulinum, cuya toxina, que produce el botulismo, es extraordinariamente activa. Esta propiedad hace que los nitritos estén autorizados en estos productos cárnicos, porque el peligro de intoxicación botulínica es mayor que el de su toxicidad.

También las especias añadidas contribuyen a la inhibición del crecimiento bacteriano.

Para la fabricación del jamón cocido, las sales (cloruro sódico, polifosfatos y nitritos) se inyectan con agujas múltiples y luego se maceran las piezas mecánicamente para que se difundan; finalmente se envasan y se cuecen.

El jamón serrano se recubre con una capa exterior de las sales, que se difunden a través del agua exudada, manteniendo las piezas varios días a baja temperatura; después se elimina la sal exterior con cepillos y se almacena a 10 °C para lograr una distribución homogénea interna de las sales; finalmente se secan a 10-15 °C durante varios meses; se produce un curado con desarrollo de los aromas típicos.

Para la fabricación de jamones no son aptas las carnes con pH bajo y escasa retención de agua.

Otros productos cárnicos se salan por inmersión en salmueras concentradas.

RESUMEN

1. La estructura peculiar del músculo esquelético y su bioquímica son las causas de los cambios "post mortem" que se producen en la carne, los cuales determinan su calidad final y se controlan cuidadosamente. El "rigor mortis" y la maduración son los fenómenos más importantes.
2. Además de las proteínas fibrilares (miosina y actina), en el sarcoplasma hay enzimas, péptidos y la mioglobina, que da el color rojo a la carne. Este color depende del estado de oxidación de la mioglobina y, en las carnes envasadas, debe regularse cuidadosamente.
3. Los aminoácidos libres de la carne influyen en la calidad final. La creatina interviene en el metabolismo energético del mismo y, en consecuencia, también en el comportamiento "post mortem" y en la calidad. Por otra parte, la actividad microbiana descarboxila aminoácidos y produce aminas biógenas, generalmente tóxicas; así, en las carnes alteradas aparece la histamina, alergizante bien conocido, que procede de la descarboxilación de la histidina.
4. Las proteínas de la carne, son ricas en aminoácidos esenciales y de alto valor biológico; en la carne abundan las vitaminas del grupo B.
5. La dureza de la carne se debe al tejido conjuntivo (colágeno) que puede degradarse por tratamientos enzimáticos.
6. Del transcurso del "rigor mortis" y de la maduración depende la capacidad de las proteínas de la carne para retener agua. Cuando en los tratamientos térmicos o en el de la congelación defectuosa se pierde esta capacidad, la carne exuda mucho líquido y se pierde calidad.
7. La industria alimentaria elabora distintos derivados cárnicos de gran importancia económica que son de tres tipos: mezclas gelificadas cocidas (salchichas, mortadelas, etc.), embutidos fermentados (chorizo, salchichón, etc.) y piezas curadas como el jamón. El curado es el proceso más usual. Se utilizan aditivos diversos (sal, polifosfatos, nitritos, especias, proteínas lácteas, etc.). Cada uno juega un papel específico, en los procesos de elaboración, cuyos fundamentos fisicoquímicos se estudian en este capítulo.

11

LOS PESCADOS

En este capítulo vamos a conocer las especies de peces más importantes que captura la industria pesquera.

Estudiaremos los componentes del pescado que determinan su valor nutritivo, sus propiedades para los procesos industriales, y su calidad.

Consideraremos también las reacciones que se producen en la alteración del pescado y los métodos para inhibirlas.

Veremos las bases químicas y bioquímicas de los procesos de industrialización y de la obtención de derivados.

11.1. Aspectos generales

El pescado es una excelente fuente de proteínas para la dieta humana, de tanto valor como la de la carne.

Una parte del pescado se consume en fresco y otra, cada vez mayor, se comercializa congelado. Finalmente, una gran parte se comercializa como conservas y para obtener harinas desecadas, destinadas a las fábricas de piensos compuestos.

A partir de las especies de menor valor, recolectadas en grandes cantidades, se preparan industrialmente proteínas de pescado, desodorizadas, aptas para el consumo humano, que pueden usarse para enriquecer harinas y otros alimentos vegetales de bajo valor biológico.

La piscicultura va desarrollándose a medida que las técnicas progresan. Sobre todo se desarrolla en pescados finos. Más todavía, la cría masiva de peces de crecimiento rápido, para obtener harinas proteicas de pescado, puede ser de gran interés. Los cálculos indican que una hectárea, dedicada a la piscicultura masiva, puede rendir mucho más que su explotación agrícola.

Otras formas clásicas de elaboración están adquiriendo ahora mayor importancia industrial; salado, ahumado, secado, marinado en vinagre y diferentes condimentos, surimi y derivados y también varios preparados proteicos hidrolizados o gelificados.

El número de especies marinas es muy grande y sus calidades, valor nutritivo y utilización, son muy diferentes; en el Cuadro 11.1, ve-

CUADRO 11.1. Algunas especies de pescado.

A. Peces Marinos				
Grupo	Nombre	Especie	Familia	Nombre inglés
Bacalao	Bacalao Merluza Merlam Eglesino	Gadus morhua Merluccius merluccius Merlangius merlangius Melanogrammus aeglefinus	Gadidae Merluccidae Merlangues Gadidae	Cod Hake Whithing Haddock
Arenque	Arenque Sardina Anchoa	Clupea harengus Sardina pilchardus Engraulis encrasicolus	Clupeidae Clupeidae Engraulidae	Herring Sardine Anchovy
Atún	Caballa Atún Mujol	Scomber scombrus Thunnus thynnus Mullus barbatus	Scombridae Scombridae Mullidae	Mackerel Tuna Mullet
Peces planos	Lenguado Rodaballo Platija Fletán	Solea solea Rhombus laevis, Psetta maxima Pleuronectes platessa Hippoglossus hippoglossus	Soleidae Sculphtalmidae Pleuronectidae Pleuronectidae	Sola Brill-Turbot Plaice Halibut
Escorpa	Gallineta Escorpa	Triglia gurnardus Sebastes marinus	Triglidae Scorpaenidae	Gurnard Ocean perch
Otros	Raya Rape Esturión Congrio	Raja clavata Lophius piscatorius Acipenser sturio Conger conger	Rajidae Lophiidae Acipenseridae Anguillidae	Skate Angler Sturgeon Sea-eel

CUADRO 11.1. (Continuación).

B. Peces de agua dulce				
Grupo	Nombre	Especie	Familia	Nombre inglés
Salmón	Salmón Trucha Lucio Gobio	Salmo salar Salmo trutta, Salmo gairdnerii Esox lucius Coregunus sp, Gobius sp	Salmonidae Salmonidae Escocidae Salmonidae	Salmon Trout Pike Gudgeon
Carpa	Carpa Tenca Carpa Escarcho	Cyprinus carpio Tincca tinca, T. vulgaris Carassim carassim Rutilus rutilus	Cyprinidae Cyprinidae Cyprinidae Cyprinidae	Carp Tench Crucian carp Roach
Otros	Anguila Perca	Anguilla anguilla, Anguilla vulgaris Perca fluviatilis	Anguillidae Percidae	Eel Perch

C. Moluscos				
Grupo	Nombre	Especie	Familia	Nombre inglés
Ostras	Ostras Ostra portuguesa	Ostrea edulis Crassostrea angulata	Ostreidos Ostreidos	Oister Oister
Mejillones	Mejillón común Mejillón gigante Mejillón barbado	Mytilus edulis Modiolus modiolus Modiolus barbatus	Miltilaceae Miltilaceae Miltilaceae	Mussel Mussel Mussel
Otros	Berberecho Tellina Navaja	Cerastoderma edule (Cardium edule) Donax vitetuss, Tellina crassa (Aropegia crassa) Solen ensis, Solen silique	Cardidae Donacidae Solenidae	Cockle Clam Rezor shell
Sepia	Sepia o Jibia Calamar Pulpo	Sepia officinalis Loligo loligo Octopus vulgaris	Sepiidae Loliginidae Octopidae	Sepia-Cuttle-fish Calmar-Squid Octopus

D. Crustáceos				
Grupo	Nombre	Especie	Familia	Nombre inglés
	Gamba Camarón Langostino Cigala Langosta Bogavante Cangrejo de mar Cangrejo de río	Palaemon serratus, Leander serratus Crangron vulgaris Panaeus Kerathurus Nephrops norvegicus Palinurus vulgaris, Palinurus elephas Homarus gammarus Cancer pagurus Astacus astacus, Astacus fluviatilis	Palaemonidae Palaemonidae Peneidae Nephropidae Palinuridae Homaridae Canceridae Astacidae	Shrimps Shrimps Crawn Craw-fish Spiny lobster Lobster Crab Cray fish

		E. Mamíferos marinos		
Grupo	Nombre	Especie	Familia	Nombre inglés
	Ballena azul Rorcual Cachalote	Balaenoptera musculus Balaenoptera physalus Physeter macrocephalus	Balaenidae Balaenidae Balaenidae	Blue whale Finback-whale Sperm-whale

mos los más usuales e importantes. Se incluyen también otras especies marinas como moluscos, crustáceos, etc., y también las ballenas, que son mamíferos. Otras viven en agua dulce y algunas son marinas y de agua dulce.

Muchas especies toman nombres diversos, según el país o la zona, y la tabla sólo tiene carácter indicativo.

11.2. Componentes fundamentales de los pescados

Los componentes más abundantes de todos los pescados son el agua y las proteínas; el contenido en grasas es alto en algunos pescados y muy bajo en otros e, incluso en la misma especie, las proporciones de proteínas y grasas varían mucho según la época del año, zonas y temperatura del agua.

Así pues, el pescado es un alimento esencialmente proteico y con un gran contenido en agua. Hay pescados enjutos o magros, como el bacalao, con baja proporción de grasas, y otros, como el atún, el arenque o el salmón, ricos en grasas. Todos son pobres en hidratos de carbono: 0,1-1%. En cambio, tiene gran interés nutritivo su contenido en sales minerales y vitaminas, sobre todo en A y D y, en segundo lugar, en el complejo B.

En el Cuadro 11.2, se describe la composición general de la parte comestible de algunos pescados importantes.

La parte comestible del pescado varía entre el 40 y el 70%; los más espinosos como la perca y la tenca tienen más desperdicio y los más grasos como la anguila y el salmón, rinden más carne; el lenguado, con una espina fina central tiene también mucha parte comestible.

11.2.1. Las proteínas del pescado

Además de estar en gran proporción, las proteínas del pescado tienen un elevado valor biológico como consecuencia de su composición en aminoácidos.

CUADRO 11.2. Composición de algunos pescados (%) (parte comestible cruda). Valores usuales aproximados.

Pescado	Proteína	Grasa	Agua	Cenizas
Arenque	16-18	10-16	60-70	1,2-1,5
Anguila	12-15	25-29	55-65	0,8-1
Atún	20-23	15-18	60-65	1-1,3
Bacalao	16-19	0,3-0,8	75-85	0,8-1,3
Caballa	18-20	10-15	65-70	1-1,5
Carpa	16-20	6-9	70-75	1-1,5
Merluza	15-20	0,6-1	75-85	1-1,3
Salmón	20-22	14-16	60-70	1-1,2
Sardina	17-20	4-7	70-76	1-1,3
Tenca	17-20	0,5-1	75-80	1,5-2
Trucha	17-20	2-3	75-80	1-1,5
Lenguado	17-20	1-2	80-83	1-1,5
Langosta	15-20	1-3	75-85	2-2,5
Mejillón	9-12	1-2	80-85	1-2

En el Cuadro 11.3 se da la composición, en aminoácidos esenciales, de las proteínas de algunos pescados, en comparación con la proteína completa de huevo y la pauta de la FAO.

Vemos que el músculo de pescado es muy rico en lisina, por lo que tiene gran valor en la dieta humana y para enriquecer piensos de cereales; sobrepasa los valores de la pauta de la FAO en todos los AA esenciales escasos, y los roza en los que no suponen problema dietético porque abundan en los alimentos baratos.

El valor biológico de las proteínas de pescado es alto, mayor que el de la carne, y oscila alrededor del 85%.

Por este elevado contenido en lisina, las proteínas de pescado son muy apropiadas para complementar a los cereales. Así, la adición de 2,5% de aquéllas, a una dieta de maíz, aumenta el PER de éstas de 1 a 2,44. El arroz, con un 8% de proteínas de pescado, aumenta el PER de 1,73 a 2,88. Igual sucede con otros cereales. Las proteínas de pescado se digieren con mayor facilidad que las de otras fuentes y las necesidades diarias de AA quedan más que cubiertas con 200 g de filetes.

CUADRO 11.3. Aminoácidos esenciales de las proteínas de distintos pescados en g/100 g de proteína; valores medios aproximados.

Aminoácido	FAO	Arenque	Bacalao	Carpa	Crustáceos	Moluscos	Huevo
Fenilalanina + Tirosina	6	7,5	7	6	7	—	6
Isoleucina	4	4	4	4	4	4	6,8
Leucina	7	8	6,5	7	8	7	9
Lisina	5,5	8,5	10,5	8,5	7,5	7,5	6,3
Metionina + cisteína	3,5	4	4,5	5	4	4	5,4
Treonina	4	4,5	4	3,5	3,5	3,5	5
Triptófano	1	1	1	1,1	1,2	1,2	1,7
Valina	5	5,5	4	6	3,5	6	7,4

Alrededor del 75% de las proteínas del pescado son estructurales y contráctiles y las mismas que en la carne (actina, miosina, etc., ver apartado 10.2, página 366). Las proteínas solubles (23% aproximadamente) y el colágeno (aproximadamente 2%) están en menor proporción que en la carne. En conjunto, en el tejido del pescado, el sarcolema es menos importante que en las carnes y hay menos proporción de tejido conectivo y de colágeno. Por ello, el filete de pescado se digiere más fácil y rápidamente y también esto repercute en la menor resistencia a la alteración, por las propias enzimas y por las bacterias.

Algunos pescados, como el atún, tienen una parte de músculos rojos, ricos en mioglobina y en grasas, que se alteran más fácilmente y dan sabores extraños; en la fabricación de conservas, esta parte se elimina.

Se puede distinguir el pescado de distintas especies, en productos elaborados, por electroforesis o electroenfoque de un extracto de sus proteínas, pero cuando las especies son afines la distinción es difícil.

11.2.2. Las grasas del pescado

Los pescados enjutos, como el bacalao o la merluza, tienen 0,2-0,6 de lípidos, mientras que los grasos, como el salmón, el atún, o la anguila, tienen del 15 al 29%.

En éstos, la proporción de grasa y de agua suele variar inversamente. En los pescados grasos, los glicéridos están impregnando el tejido muscular, en una dispersión globular. En los magros, los glicéridos se acumulan en el hígado, en su mayor parte; una porción pequeña se distribuye por debajo de la piel, y el músculo está prácticamente libre de glicéridos y sólo tiene una proporción muy pequeña de fosfátidos. Así por ejemplo, en el bacalao, la mayor parte de la grasa está en el hígado y el músculo contiene cantidades despreciables; por ello es muy apto para su conservación por salado, sin que en él se desarrollen sabores rancios. En el bacalao, el hígado alcanza el 10% del peso total y llega a tener el 75% de aceite.

En los músculos enjutos, con poca grasa, la mayoría son fosfolípidos y apenas hay triglicéridos; en los músculos grasos, la mayoría son triglicéridos.

En el tejido muscular blanco las gotas de aceite están fuera de las células, pero en los músculos rojos son intracelulares.

Los aceites de pescado son muy insaturados y sus índices de iodo son elevados, muy superiores a los de otras grasas de animales y por encima de la mayor parte de las vegetales, alcanzando índices de iodo de 200. Los de los peces marinos son más insaturados que los de agua dulce y en ellos existen ácidos grasos con 4 a 6 enlaces dobles, como el cuplanodónico y otros. El 80% de los totales son insaturados.

También es típico de los aceites de pescado la presencia de ácidos de cadena muy larga, con 20-22 y hasta 26 átomos de carbono, y también sucede que, en las especies marinas, la proporción de ácidos largos es mayor.

Los aceites de pescado tienen sabores y olores fuertes y desagradables que los hacen inservibles para la alimentación, pero se utilizan para ser hidrogenados y refinados.

La composición de los lípidos de los pescados es muy variable e, incluso dentro de la misma especie, se encuentra un amplio margen de valores.

En muchos casos, se encuentran ácidos grasos ramificados con metilos, y ácidos impares con 15, 17 y 19 carbonos. En cambio, la proporción de linolénico y linoleico (ácidos grasos esenciales) es baja. Los más abundantes son los de 20 y 22 carbonos y también el palmítico y el oleico, y es de señalar la presencia y cantidad de ácidos con cuatro, cinco y seis enlaces dobles. En el Cuadro 11.4, vemos, como ejemplos, la composición de los aceites de arenque y de ballena.

En contraste con los demás aceites, en los de pescado, los ácidos más insaturados, suelen ocupar, en los glicéridos, las posiciones 1 y 3.

El insaponificable de los aceites de pescado es muy rico en colesterol y pobre en tocoferoles; los moluscos y crustáceos son los que tienen más colesterol. En el Cuadro 11.5 vemos algunos valores.

Otros esteroides, en los insaponificables de los aceites de pescado, son el brasicasterol, el estigmasterol y el beta-sitosterol, corrientes en los aceites vegetales, y otros más raros (Figura 5.2); también hidrocarburos como el escualeno, típico de los tiburones, y el pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano).

Por su elevado índice de iodo y su escaso contenido en tocoferoles, la fracción grasa de los pescados se enrancia muy rápidamente; además, el tejido muscular contiene lipasas, fosfolipasas y lipoxidasas, muy activas incluso en refrigeración. Los antioxidantes usuales son menos efectivos en los aceites de pescado, y el pescado congelado se enrancia fácilmente y es conveniente eliminar el aire en su envasado.

CUADRO 11.4. Ácidos grasos en los aceites de arenque y de ballena. Valores medios aproximados en g/100 g de aceite.

Ácido	Arenque	Ballena	Estructura
Mirístico	8	4,5	C_{14}-0
Palmítico	17	9	C_{16}-0
Esteárico	2	2,5	C_{18}-0
Palmitoleico	8,5	8	C_{16}-1(9)
Oleico	18	30	C18-1(9)
Gadolínico	10	21	C_{20}-1(9)
Erúcico	12	14	C22-1(13)
Linoleico	1,5	1,5	C_{18}-2(9,12)
Linolénico	0,5	0,7	C^{18}-3(9,12,15)
Moróctico	3	0,5	C_{18}-4(6,9,12,15)
Araquidónico	0,2	0,5	C_{20}-4(5,8,11,14)
Timnodónico	10	3	C_{20}-5(5,8,11,14,17)
Doicopentenoico	2	1,5	C_{22}-5(7,10,13,16,19)
Cuplanodónico	3	8	C_{22}-6(4,7,10,13,16,19)

CUADRO 11.5. Colesterol en pescado. Valores medios aproximados; mg/100 g de parte comestible fresca.

Ostras	50
Mejillones	40
Gambas-Langostinos	150-200
Cangrejos	60
Langosta	150
Merluza	35
Salmón	50
Arenque	70
Tocino de cerdo	200
Yema de huevo	1100

A pesar de su contenido en colesterol, los aceites de pescado bajan la tasa de colesterol, lo que se atribuye a los ácidos poliinsaturados con 5 y 6 enlaces dobles, y se ha descrito una acumulación de éstos, en el miocardio, con dietas ricas en pescados grasos.

Los aceites de pescado se obtienen, en grandes cantidades, en las fábricas de harinas para piensos, cuando la masa triturada se extrae con isopropanol para eliminar los olores y sabores fuertes. Estos aceites se usan para obtener margarinas por refinación e hidrogenación.

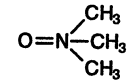
11.2.3. Otros componentes de los pescados

a) Componentes nitrogenados no proteicos. Se encuentran disueltos en el plasma y líquidos intercelulares y contribuyen mucho al sabor del pescado y a su alteración (véase apartado 10.4, página 371). Pueden alcanzar hasta más del 40% de los sólidos disueltos, en los peces de esqueleto cartilaginoso como la raya, y en los demás oscilan entre el 10 y el 20%. También en crustáceos y moluscos.

En gran parte son aminoácidos libres, sobre todo histidina en los peces grasos como salmón y trucha; taurina en moluscos, y glicina en langostinos (hasta el 1%). También hay creatina y creatinina y péptidos como la anserina.

En la raya hay hasta 2 g de urea por 100 g de tejido muscular fresco.

El óxido trimetilmina:



es muy abundante en los pescados marinos y apenas se encuentra en los de agua dulce; puede proceder de los copépodos que les sirven de alimento, pero tiene un papel regulador del equilibrio osmótico y también tiene un origen endógeno. Cuando los peces emigrantes pasan de aguas saladas a aguas dulces, desaparece el TMAO.

Los tiburones y las rayas contienen más de 200 mg de TMAO por cien g de músculo fresco, el bacalao y la merluza alrededor de 80 mg, otras especies alrededor de 50 mg y el lenguado y otros peces planos 30-40 mg. Los decápodos y los crustáceos también tienen mucho TMAO; en el calamar hay 150 mg/100 g y en los langostinos algo más de 100. Cuando el pescado se altera, el TMAO se reduce a trimetilamina que da el olor típico.

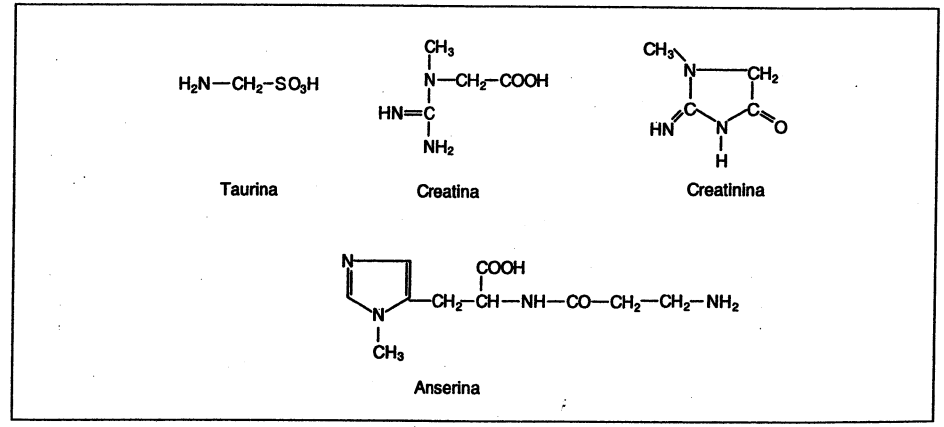
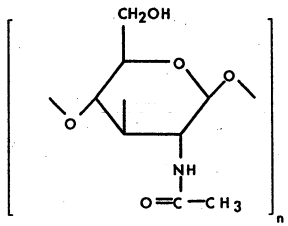


FIGURA 11.1.

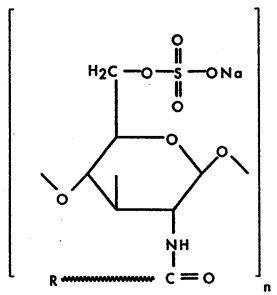
La quitina, un polisacárido nitrogenado, constituye la cubierta de langostinos, gambas y análogos; en su elaboración industrial, se producen 120.000 toneladas/año de caparazones que se purifican por lavados con NaOH y ClH diluidos.

La quitina se utiliza como suplemento de piensos, sobre todo en piscicultura y para purificación de aguas como floculante y fijador de metales y residuos de plaguicidas.

Por desacetilación con NaOH se obtiene la "quitosana" que tiene nuevas aplicaciones (clarificación de zumos, coagulación y recuperación de proteínas de subproductos como sueros de quesería y otros, formación de filmes para alimentos, etc.).



A partir de la quitosana, se ha obtenido un emulgente, que se propone para uso en alimentos. El proceso consiste en sulfatar el grupo 6-OH (parte polar del emulgente) y amidar el grupo NH_2 con un ácido de cadena larga.



b) Carotenoides. Los crustáceos, algunos peces marinos (atún, trucha, salmón, carpa, etc.) y algunos moluscos (tellina, etc.) contienen carotenoides que les dan su color; éstos proceden de los alimentos y no son sintetizados totalmente por los animales, lo que se tiene en cuenta al componer los piensos para piscicultura.

Los principales carotenoides encontrados en pescados pueden verse en la Figura 11.2.

La luteína abunda en la trucha y en la carpa, la tunaxantina en el atún y la astaxantina en los crustáceos; la cantidad total de carotenoides, en estos pescados, es del orden de 0,5-1,5 mg por cien g de carne fresca.

En los crustáceos, la astaxantina de la cubierta está unida a una proteína, formando un pigmento verdoso; cuando aquella se desnaturaliza, en la cocción, aparece el típico color rojizo.

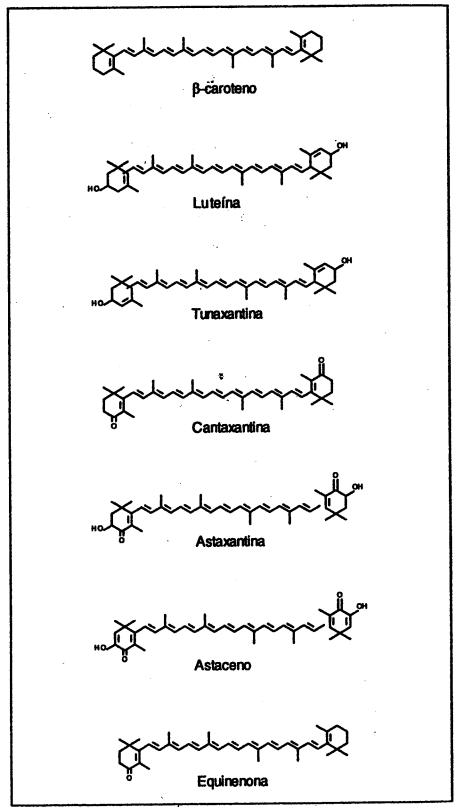


FIGURA 11.2. Estructura de algunos carotenoides de productos marinos.

c) Vitaminas. El pescado es rico en vitaminas A y D, ambas liposolubles, que se encuentran en las fracciones grasas. En los pescados magros, ambas se encuentran, casi exclusivamente, en los aceites de hígado, pero en los pescados grasos se encuentran también, en proporción notable, en el tejido muscular. Así, en el arenque, el aceite de hígado contiene hasta 10.000 UI de vitamina A por gramo (1 UI = 0,3 μg de axeroftol) y el aceite extraído de los filetes contiene alrededor de 30 UI/g; la parte comestible del pescado suministra cantidades muy diversas según sea graso o magro. En el Cuadro 11.6 se dan los contenidos usuales aproximados de estas vitaminas en el pescado.

Las vitaminas B_1, B_2, B_{12} y nicotinamida están en proporciones importantes en el hígado y en las huevas del pescado. El músculo de pescado las contienen en cantidades notables; cuando éstos se extraen con disolventes para purificarlos, pasan a éstos, de donde pueden concentrarse.

d) Minerales. En el Cuadro 11.7 se dan los contenidos de algunos metales y metaloides, en diversos tipos de pescados.

CUADRO 11.6. Vitaminas de la parte comestible del pescado (valores corrientes aproximados por 100 g).

	Peces magros	Peces grasos
Vitamina A	50-100 UI	4000-6000 UI[1]
Vitamina D	10-20 UI	8000-12000 UI[2]
Vitamina B1	0,1-0,4 mg	0,3-0,4 mg
Vitamina B2	0,2-0,4 mg	0,3-0,6 mg
Nicotinamida	6-12 mg	4-8 mg

[1] 1UI =0,3 mg.
[2] 1UI = 0,025 mg.

Es interesante señalar que el Na no está en proporción mayor que en las carnes ni aún en los pescados de origen marino, y que la proporción de K es de 2 a 3 veces mayor. Esto es importante, en relación con las enfermedades cardiovasculares. Por cocción y lavado puede rebajarse el Na del pescado, para su uso en dietas hiposódicas para los enfermos de hipertensión.

El P y el Ca están en proporción adecuada y contribuyen a las necesidades dietéticas, en parte importante. La concentración de iodo también tiene importancia dietética.

Recientemente ha recibido mucha atención la concentración de mercurio; parece ser que algunos peces, como el atún, acumulan el Hg que va contaminando las aguas, procedente de residuos industriales, y se han encontrado niveles que se consideran potencialmente nocivos.

CUADRO 11.7. Minerales en pescado crudo (por 100 de parte comestible).

Pescado	Na	K	Ca	Fe	I	Cl	P
Arenque	0,10-0,12	0,30-0,35	0,05-0,06	aprox.0,001	5.10^{-5}	0,12-0,15	0,20-0,30
Anguila	0,05-0,10	0,20-0,30	0,02-0,03	5.10^{-4}-1.10^{-3}	5.10^{-6}-1.10^{-5}	0,04-0,06	0,15-0,20
Atún	0,03-0,05	0,25-0,35	0,03-0,05	aprox.0,001	aprox.5.10^{-5}	0,15-0,18	0,20-0,22
Bacalao	0,07-0,10	0,30-0,40	0,01-0,01	5.10^{-4}-7.10^{-4}	1.10^{-4}-2.10^{-4}	0,05-0,10	0,15-0,25
Carpa	0,03-0,05	0,20-0,40	0,02-0,05	0,001	2.10^{-6}-4.10^{-6}	0,05-0,08	0,20-0,30
Merluza	0,10-0,12	0,25-0,35	0,03-0,05	0,001	11.10^{-5}-3.10^{-5}	0,15-0,20	0,14-0,17
Salmón	0,03-0,06	0,30-0,40	0,01-0,02	0,001	3.10^{-5}-4.10^{-5}	0,02-0,03	0,20-0,30
Sardina	0,12-0,14	0,30-0,40	0,05-0,10	0,002-0,003	1.10^{-5}-2.10^{-5}	0,16-0,18	0,20-0,30
Tenca	0,05-0,09	0,20-0,40	0,02-0,05	5.10^{-4}-1.10^{-3}	3.10^{-6}-5.10^{-6}	0,03-0,06	0,15-0,20
Trucha	0,02-0,05	0,40-0,60	0,01-0,02	0,001	2.10^{-6}-5.10^{-6}	0,02-0,05	0,20-0,30
Langosta	0,2-0,3	0,20-0,40	0,05-0,08	0,002-0,003	1.10^{-4}-$1,5.10^{-4}$	0,05-0,06	0,20-0,40
Mejillón	0,25-0,4	0,20-0,30	0,02-0,04	0,005-0,006	1.10^{-4}-2.10^{-4}	0,04-0,06	0,20-0,30

ESQUEMA 11.1. Principales componentes del pescado y su significación tecnológica.

Proteínas musculares (miosina, actina, etc.)	Muy ricas en lisina. Alto valor biológico; adecuadas para complementar cereales. La harina de pescado, fabricada para piensos compuestos, tiene gran importancia comercial. El rigor mortis es más rápido y más corto que en la carne y el pH alcanzado es más alto y exige refrigeración rápida. Tienes menos colágeno y éste está menos polimerizado; el tejido es más débil, digerible y alterable. La cromatografía en lámina delgada de los extractos proteicos, permite distinguir especies. Derivados industriales: Hidrolizado enzimático para mejorar alimentos; proteínas gelificadas (surimi, etc.).
Grasas	Muy insaturadas. Ricas en ácidos largos poliinsaturados. Insaponificable rico en colesterol; más en crustáceos y moluscos. En pescados grasos (salmón, etc.) la grasa impregna el tejido muscular y en pescados enjutos (bacalao, etc.) está en el hígado. Los filetes de pescados grasos se enrancian con facilidad. Derivados industriales: el aceite de pescado es un subproducto de la fabricación de harina de pescado y materia prima para obtener margarinas por hidrogenación. El ácido icosapentenoico se usa para bajar la tasa de colesterol en sangre.
Compuestos nitrogenados no proteicos	Óxido de trimetilamina (TMAO) en peces marinos; por reducción bacteriana da trimetilamina (olor del pescado alterado). Urea (en algunos peces cartilaginosos) produce amoniaco. Aminoácidos libres; por descarboxilación bacteriana dan aminas tóxicas y malolienes (cadaverina de la lisina, histamina alérgica de la histidina), etc. Las aminas volátiles son un índice analítico de alteración.
Vitaminas	A y D, en el tejido muscular del pescado graso o en el aceite de hígado del pescado enjuto. B_1, B_2, B_{12} y nicotinamida; en el músculo. En la fabricación de la harina de pescado durante la extracción de la grasa con isopropanol se extraen también las vitaminas..
Minerales	Aporte importante de K, Ca, I y P. Curiosamente la proporción de Na es baja incluso en los peces marinos.

11.3. Textura

El músculo de pescado está formado por segmentos angulares superpuestos que se llaman miotomos, los cuales están unidos por capas intermedias de tejido conjuntivo que se llaman miocomos.

Las proteínas fibrilares del pescado (miosina, actina, etc.) son más sensibles a la desnaturalización y a la proteolisis que las de la carne.

El tejido conjuntivo de los peces es más débil que el de los mamíferos y aves; tiene menos colágeno, éste está menos polimerizado y se gelatiniza a 40°; por esta razón, en la cocción, los miotomos se desprenden unos de otros. En los peces más viejos, el colágeno no se hace más resistente por enlaces cruzados, como sucede en los animales de sangre caliente.

El rigor post mortem se produce en el pescado más pronto, y dura menos tiempo que en la carne; la bajada del pH es menor; el pH final es de 6-6,5 en los músculos blancos y de 5,5-6 en los músculos rojos. A este nivel de pH, la proliferación bacteriana es mayor y la aplicación del frío debe ser más rápida.

La congelación y la descongelación influyen en la consistencia del pescado, porque el tejido conjuntivo absorbe agua y los cristales de hielo lo rompen; si el pescado se descongela y se filetea los miotomos se sueltan y los filetes pierden consistencia. Este efecto se llama "gaping".

Por otra parte, el aumento de la concentración salina que se produce en la congelación, desnaturaliza las proteínas, sobre todo la miosina que en los peces es más sensible, y da lugar a más pérdida de agua en la cocción y fritura y una textura más fibrosa en la masticación. A esta fibrosidad contribuyen también las reacciones de las proteínas con los compuestos carbonílicos procedentes de la oxidación de las grasas y con el formol que aparece cuando se degrada el TMAO (apartado 11.4).

11.4. Alteraciones del pescado

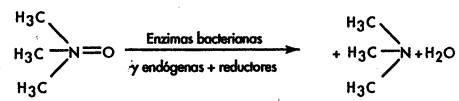
La pérdida de calidad del pescado se produce, principalmente, por las alteraciones de las grasas, de las proteínas, de los aminoácidos libres y del TMAO.

Las alteraciones de las grasas las hemos visto en el apartado 11.2.3, página 391.

La fracción que más contribuye a la conocida alteración rápida de las cualidades organolépticas y sanitarias del pescado, es la integrada por componentes nitrogrenados no proteicos. De ellos, el óxido de trimetilamina, los aminoácidos libres y los nucleótidos, principalmente el ATP, son los más afectados por esta degradación que sufre el pescado fresco, incluso cuando está protegido por hielo durante su comercialización y almacenamiento no congelado.

El óxido de trimetilamina es reducido por las bacterias, transformándose en trimetilamina (TMA), la cual es causa del típico y fuerte olor amoniacal del pescado alterado.

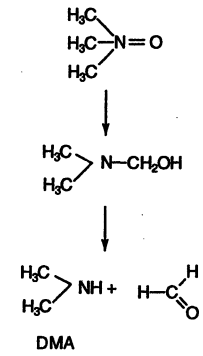
El contenido en TMA del pescado de buena calidad no debe pasar de 5 mg de N/100 g de pescado fresco. En los pescados ricos en TMAO, la relación TMAO/TMA indica el grado de alteración. Recordemos que la merluza, el bacalao y análogos y los mariscos y también la raya y el tiburón son los más ricos en TMAO. Otras especies no producen TMA.



La TMA tiene un olor amoniacal cuyo umbral de detección es muy bajo: del orden de 0,6 µg/l de disolución, 200 veces menor que el del amoniaco.

Las determinaciones de óxido de TMA y de TMA se suelen hacer conjuntamente. Para ello, se extraen las aminas y el óxido de TMA con solución de ácido tricloroacético, que insolubiliza las proteínas. Luego se fijan las aminas secundarias y primarias y el NH_3, con formol, se alcaliniza la solución y se extrae con tolueno. En el extracto se forma el picrato de TMA, que se determina por colorimetría. Para determinar el óxido de TMA, se reduce parte del extracto de TCA con Cl_3Ti, para pasar el óxido a TMA. Luego se valora el total de ésta y se calcula el óxido por diferencia.

Otras enzimas descomponen el TMAO por otra vía, dando dimetilamina (DMA).



Esta reacción, también catalizada por enzimas endógenas y bacterianas, sucede lentamente en el pescado congelado. El formol formado reacciona con las proteínas haciendo más firme su textura y la DMA contribuye al olor y es otro índice de alteración.

La descarboxilación bacteriana de aminoácidos libres produce aminas biógenas; la histidina, más abundantes en túnidos, produce histamina que es causa de muchas intoxicaciones y reacciones alérgicas por pescado alterado. También

se producen putrescina y cadaverina. La proteolisis y nueva formación de aminoácidos, se produce en fases más avanzadas de la alteración (Figura 11.3).

Las bases púricas, procedentes de ATP, también se degradan en la alteración, según la vía de la Figura 11.4.

El aumento de inosina es señal de alteración avanzada y la proporción AMP/inosina es un índice de calidad.

En rayas y tiburones, la urea se hidroliza dando amoniaco. Otros productos, que contribuyen al olor del pescado alterado, son los sulfurados, procedentes de la degradación de la metionina y la cisteína: H_3C-SH; H_3C-CH_2-SH; H_3C-S-CH_3; etc.

Las proporciones de TMA, DMA y de inosina aumentan cuando la contaminación bacteriana y los síntomas de alteración son mayores.

Una medida analítica de la degradación es el nitrógeno total básico volátil (NTBV) que incluye todas las bases volátiles formadas.

La determinación del NTBV se realiza haciendo una papilla de pescado homogeneizado y MgO, destilando por arrastre con vapor las bases volátiles, recogiéndolas en ácido bórico y valorándolas con sulfúrico 0,1*N*.

Siendo las bacterias que alteran el pescado causantes de reacciones reductoras, se ha propuesto, como índice de alteración, la medida del poder reductor de las sustancias volátiles (SRV). Este valor se determina destilando una papilla de pescado, por arrastre con vapor, y recogiendo el destilado en solución de MnO_4K 0,1*N*. El permanganato no reducido se determina por iodometría con IK y tiosulfato.

El NTBV aumenta desde los primeros días del almacenamiento en hielo, siendo el aumento más rápido a partir de los 10 días aproximadamente. En el pescado fresco de buena calidad, el NTBV no debe exceder de 25 mg/100 g, y cantidades del orden de 40 mg por cien g ya indican clara alteración.

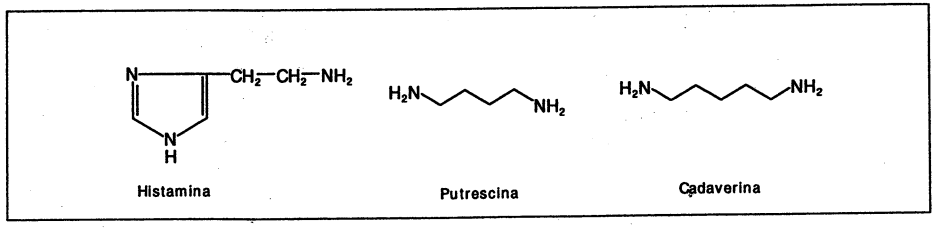


FIGURA 11.3. Aminas tóxicas.

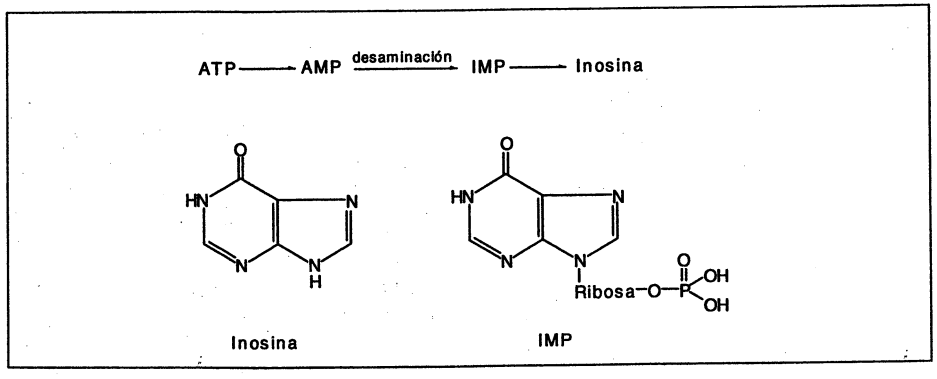


FIGURA 11.4. Degradación del ATP en la alteración del pescado.

En los peces de agua dulce, que no tienen óxido de TMA, la determinación de TMA no es significativa y el NTBV es el índice más idóneo. En cambio, en los peces cartilaginosos, con un elevado contenido de urea, la elevada presencia de amoniaco no es comparable, en cuanto a índice de alteración, con la de otros peces. Así, en estos casos, contenidos de NH_3 superiores a 50 mg por cien g son tolerables.

El aumento de pH, el aumento de conductividad y el tipo de fluorescencia a la luz UV, son también parámetros utilizables para detectar alteraciones. El pH y la conductividad aumentan desde los primeros días de almacenamiento. El pescado congelado rápido da, con la luz UV, una fluorescencia azul pálida, típica, que no tiene el congelado muerto. En cambio, el pescado descompuesto da una fosforescencia producida por compuestos reducidos de fósforo.

11.5. Derivados proteicos de pescado

Las proteínas de pescados tienen gran valor nutritivo y propiedades emulgentes, gelificantes y espumantes (propiedades funcionales) que son muy adecuadas para obtener alimentos de muy diversos tipos, entre ellos el surimi.

El derivado de mayor producción es la *harina de pescado* para piensos compuestos; para su fabricación se utilizan especies de bajo valor comercial o subproductos de la industria conservera que, una vez trituradas, se extraen con isopropanol para eliminar lípidos, colorantes, y olores extraños, y después se secan.

Otra forma de pienso es el pescado "ensilado", obtenido por trituración, adición de ácido fórmico y fermentación láctica, simultánea a una autolisis parcial.

Para alimentación humana, el pescado se pela, se descabeza, se eviscera y se desrapa; luego se tritura y se extrae con agua y con isopropanol; el producto se somete a una hidrólisis parcial para mejorar sus propiedades funcionales y se utiliza para enriquecer alimentos de cereales, como ingrediente de salchichas, etc.

Los *hidrolizados enzimáticos de proteínas de pescado* van adquiriendo importancia por sus buenas propiedades funcionales. La proteolisis se produce por las propias enzimas (autolisis) y por enzimas comerciales añadidas (vegetales o microbianas). La mezcla triturada se mantiene, en un digestor, el tiempo necesario para el grado de hidrólisis deseado, luego se pasteriza, se tamiza y se centrifuga, para eliminar el residuo sólido y una fase grasa. Al final, el hidrolizado se filtra, se concentra y se deshidrata por atomización o liofilización. El producto contiene proteínas solubles, péptidos y aminoácidos.

Sus propiedades emulgentes y gelificantes mejoran por acetilación o succinilación, que se produce haciéndolos reaccionar con anhídridos acético o succínico, que se unen a los grupos NH_2 y OH de las proteínas.

Los *productos gelificados.* El "surimi" es la base de los productos gelificados, muy diversos, que han alcanzado gran consumo. El surimi es un concentrado de proteínas miofibrilares de pescado con propiedades gelificantes excepcionales.

Después de separado, el músculo de pescado se tritura, y la pulpa se lava con agua y soluciones de bicarbonato y de sal; en esta fase se eliminan lípidos, los compuestos nitrogenados solubles no proteicos (TMAO, aminas, nucleótidos, etc.) y proteínas solubles. El producto lavado tiene el 70% de las proteínas iniciales.

La pulpa lavada se escurre, mediante una primera centrifugación, y se pasa por tamices muy finos para obtener una pulpa refinada, la cual se centrifuga a gran velocidad para eliminar más agua. Todo el proceso se lleva a temperaturas de refrigeración; la pulpa agotada, que contiene alrededor del 80% de agua, se conser-

va congelada; para evitar la desnaturalización de las proteínas por el frío, se añaden sorbitol y polifosfatos.

La gelificación del surimi se produce por adición de sal y cocción; al 20% puede formar geles tan firmes como los de la clara de huevo coagulada. A estos geles se añaden aromas, colorantes y coadyuvantes, como proteínas de soja, almidón, etc., para modificar la textura y, de este modo, pueden obtenerse alimentos muy diversos y originales.

Los geles pueden prepararse en forma de láminas, fibras o cintas, por extrusión, para obtener formas diferentes. Los sucedáneos de marisco se preparan obteniendo láminas gelificadas que luego se enrollan y se cortan; los de langosta prensando fibras, con un ligante, dando la forma adecuada, etc.

RESUMEN

1. El componente más abundante del pescado es el agua y después, las proteínas; como la carne, es un alimento proteico de alto valor biológico.

2. Hay muchas especies de peces que se pescan para la alimentación del hombre, en fresco, para congelar, para obtener harinas para piensos, y para conservas u otras formas de elaboración (secado, salado, fermentado, etc.). En unas especies (salmón, trucha, atún, etc.) la parte comestible es rica en grasa; en otras (merluza, bacalao, etc.) es pobre en grasa y más enjuta; en éstos la mayor parte de la grasa está en el hígado.

3. Los aceites de pescado son muy insaturados, y algunos de ellos, como el icosapentenoico, bajan el índice de colesterol en sangre y son factores preventivos del infarto.

4. En cambio, el insaponificable es rico en colesterol, sobre todo en la fracción grasa de los moluscos y crustáceos.

5. Las proteínas de pescado son muy ricas en lisina y se complementan bien con las proteínas de cereales; por esta razón se usan extensamente para complementar la harina de maíz en la fabricación de piensos compuestos.

6. En muchos pescados hay componentes nitrogenados, como el óxido de trimetilamina o la urea, que dan propiedades especiales: la trimetilamina aparece en el pescado alterado y es la causa del fuerte olor típico. La quitina, es un polisacárido nitrogenado que constituye la cubierta de las gambas, langostinos y análogos, y como residuo muy abundante de su elaboración industrial se aprovecha para obtener derivados (floculantes, adsorbentes, emulgentes, etc.).

7. El pescado es muy rico en vitaminas A y D, (sobre todo los aceites de hígado de los magros) y también en otras del grupo B y en minerales (P, Ca, I, etc.). El Hg, contaminante de las aguas marinas se acumula en algunos peces como el atún.

8. El tejido conjuntivo de los peces contiene menos colágeno que el de la carne y es más blando; además, el rigor "post mortem", es menos intenso y más corto, pero la proliferación bacteriana es mayor y la refrigeración debe ser más inmediata y más intensa.

9. En el pescado congelado, una buena técnica de congelación y descongelación es fundamental para mantener la capacidad de retención de agua por la fibra muscular.

10. Las alteraciones del pescado producen el olor intenso de la trimetilamina, y aminas biógenas, como la histamina causante de las reacciones alérgicas. La relación óxido de TMA/TMA es un índice de calidad, como también el total de bases volátiles.

11. Las proteínas de pescado, por su poder gelificante y emulgente, son la base de muchos alimentos elaborados, como el surimi que forma geles muy consistentes, a los que se dan formas y sabores diversos, que imitan a mariscos o son nuevos y originales alimentos.

12. Las proteínas de pescado hidrolizadas, son emulgentes y gelificantes utilizados por la industria alimentaria.

12

HUEVOS

En este capítulo vamos a estudiar la estructura de los huevos y los componentes de la clara y de la yema.

Prestaremos más atención a los que influyen en el valor nutritivo y a aquellos cuya alteración es causa de pérdidas de calidad.

Veremos también las propiedades funcionales de estos componentes y sus aplicaciones en las industrias de alimentos.

Finalmente estudiaremos los procesos de obtención de derivados industriales y sus aspectos químicos y bioquímicos.

12.1. Introducción

Los huevos consumidos en el mundo, que suman millones de toneladas, son de gallina (Gallus domesticus) más una pequeña parte de otras aves.

Una gran proporción se consume en fresco, y en su almacenamiento se presentan algunos problemas tecnológicos. Otra parte se transforma en derivados que consume la industria de alimentos: huevo líquido, huevo congelado y huevo deshidratado.

12.2. Composición y valor nutritivo del huevo

El huevo es un alimento de gran valor nutritivo; aporta, sobre todo, lípidos, proteínas de alto valor biológico (recordemos que las proteínas de huevo se toman como término de comparación por su composición equilibrada en aminoácidos esenciales) y también es importante su contenido en vitaminas y minerales.

Además, las proteínas y lípidos del huevo tienen propiedades funcionales muy interesantes (emulgentes, espumantes, texturizantes, etc.) que dan lugar a aplicaciones muy diversas.

El peso de los huevos de las granjas modernas oscila, en general, entre 55 y 60 g.

12.2.1. Partes del huevo

La cáscara del huevo es una cubierta calcárea que lleva adheridas dos membranas en su parte interna. Estas membranas están separadas en la parte superior del huevo, dejando una célula de aire de medio centímetro de diámetro; este hueco se hace más grande con el tiempo de almacenamiento; los huevos más frescos tienen la célula de aire más pequeña.

La clara, muy viscosa, es una disolución acuosa de proteínas, principalmente albúminas.

La yema contiene gran cantidad de grasa en suspensión acuosa, partículas proteicas y carotenoides. Está sostenida, en el centro del huevo, por una capa de proteínas reticulares llamada "chalaza".

Las proporciones de cada parte, en peso, son:

Corteza 10%
Clara 58%
Yema 32%

La parte líquida total del huevo contiene alrededor del 24,5% de residuo seco.

12.2.2. La cáscara

La cáscara de los huevos está formada por cristales de carbonato cálcico integrados en una red fibrosa de polisacáridos y proteínas.

En la cara externa hay una cutícula proteica muy delgada (unos 20 μm) que cubre toda la superficie; luego está la parte proteica-mineral esponjosa, de unos 30 μm, que termina en unas protuberancias en las cuales se fijan las membranas interiores de la cáscara.

La matriz orgánica de la cáscara está formada por un complejo de proteínas fibrosas y mucopolisacáridos del tipo de las condroitinas. En la parte orgánico-mineral, el carbonato cálcico constituye más del 95% del total y también hay alrededor del 2% de carbonato magnésico y de fosfato tricálcico.

La cáscara está atravesada, de fuera a dentro, por miles de canales (poros), que no interrumpen la cutícula exterior y son permeables al aire pero no a los microorganismos.

12.2.3. La clara del huevo

La clara es una disolución de proteínas (aproximadamente 10%) en agua, con azúcares libres (aproximadamente 0,5%, principalmente glucosa) y minerales (aproximadamente 0,5%). Así pues, el 88-89% de la clara es agua y alrededor del 90% de los sólidos son proteínas. Ningún otro alimento tiene esta proporción.

En la clara, hay dos zonas más fluidas (una interna y otra externa), otra intermedia, que forma un gel débil, y la chalaza que es más firme; esto se debe a la distinta proporción de sus proteínas.

Las proteínas de la clara son glicoproteínas, con contenidos diversos de glícidos; la más abundante, la ovalbúmina, es una fosfo-glicoproteína. Las más importantes son:

Proteínas	% del total	Contenidos
Ovalbúmina	aprox.60	fosfo-glico-proteína
Conalbúmina (Ovotransferrina)	aprox.12	glicoproteína
Ovomucoide	aprox.10	glicoproteína
Ovomucina	aprox.2	glicoproteína
Varias globulinas	aprox.12-15	(30% de glícidos)

Estas proteínas no son simples sino que pueden separarse en dos o más especies, por electroforesis.

Algunas de estas proteínas, y otras que están en muy pequeña proporción, tiene propiedades importantes.

La ovotransferrina liga iones bi- y trivalentes (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, etc.). Los complejos con hierro son de color rojo y son causa de coloraciones no deseadas en derivados.

La ovomucina es más abundante en la fracción más viscosa de la clara de huevo y le da su poder gelificante, el cual se debe a que es una proteína fibrosa con el 30% de polisacáridos.

El ovomucoide es inhibidor de tripsina y hay otras dos proteínas menores que también inhiben proteasas. La clara cruda dificulta la digestión.

Una flavoproteína liga vitamina B_2, aunque no inhibe su aprovechamiento. En cambio, la avidina, que está en muy baja proporción (0,05%), liga biotina y produce síntomas carenciales cuando se ingiere clara de huevo cruda en ciertas cantidades. En la cocción, la avidina se desnaturaliza y pierde esa actividad.

La lisozima, que se encuentra en las secreciones de las mucosas del hombre, y tiene una acción bactericida por lisis de la pared bacteriana, constituye el 3,5% de las proteínas de la clara.

Las proteínas de la clara coagulan por el calor, al deshacerse su plegamiento y asociarse las cadenas desplegadas. Unas resisten más que otras a la desnaturalización pero, en la cocción, la coagulación es completa. La ovalbúmina se desnaturaliza, durante el batido, en la interfase aire/solución acuosa.

Además de los azúcares de las glicoproteínas, hay, en la clara, azúcares libres (0,5%) de los que la glucosa es el principal (90%). Además hay 0,5% de minerales. El contenido en lípidos es despreciable.

12.2.4. La yema del huevo

La yema contiene casi toda la grasa del huevo en forma de complejos lipoproteicos, en parte, como partículas en suspensión, y, en parte, como lipo-proteínas disueltas en la fase acuosa; azúcares libres y unidos a proteínas; sales, colorantes y vitaminas. Al centrifugar la yema se separan las partículas y el plasma.

El 50% de su peso es agua.

La composición global de la materia seca de la yema es, aproximadamente, la siguiente:

Lípidos 64%
Proteínas 33%
Minerales 2%
Azúcares 1%

La yema puede considerarse como una solución proteica o plasma en el que están dispersas lipoproteínas en gran número de gránulos proteicos de pequeño tamaño. Los lípidos de la yema están unidos a proteínas.

De los lípidos totales de la yema, 64% son glicéridos, 30% fosfolípidos y 6% colesterol. Ninguna otra grasa animal o vegetal tiene proporciones tan altas de fosfolípidos y de colesterol. El más abundante fosfolípido de la yema es, con gran diferencia, la fosfatidil-colina (lecitina).

Los gránulos se separan por centrifugación a alta velocidad y son la quinta parte de la materia seca de la yema, su tamaño es de alrededor de 1 μm y contienen la mitad del material proteico nitrogenado de la yema, algo más del 10% de los lípidos totales y mucho fósforo como fosfatos; es decir que la mayor parte de la grasa está en el plasma. La composición aproximada de los gránulos es la siguiente:

Proteínas	60%
Lípidos	34%
Cenizas	6%

Las proteínas de los gránulos son las siguientes:

La *lipovitelina*, la más abundante (aproximadamente 70% del peso del gránulo), es una lipoproteína de densidad alta, es decir que su proporción de grasa es menor (20% de la molécula es lipoide); de esta parte lipoide, más del 60% son fosfolípidos y más del 5% es colesterol.

La *fosfovitina* (más del 15% del peso del gránulo) es una fosfo-glico-proteína con muchas unidades de serina unidas a fosfórico, lo que le da un alto contenido en fósforo (aproximadamente 10%); aporta la mayor parte del P de la yema y explica la gran proporción de ceniza en los gránulos. Forma complejos de hierro (poder de quelación) y actúa como transportador de este oligoelemento para el embrión.

Las lipoproteínas de baja densidad de los gránulos, con 80% de lípidos, están en menor proporción.

En el plasma se encuentran las proteínas que ligan la mayor cantidad de lípidos.

La más abundante es la *lipovitelenina* (2/3 de la materia seca de la yema) que es una lipoproteína de muy baja densidad que contiene 85% de lípidos; forma glóbulos cuyo centro es graso y la parte externa está formada por proteínas y fosfátidos. Esta estructura lipoproteica recuerda a las partículas coloidales grasas de la leche, estabilizadas por su cubierta proteica. La mayor parte de los lípidos de la lipovitelenina son glicéridos; sólo el 25% son fosfolípidos y la proporción de colesterol es muy alta (mayor del 7%).

Hay también, en el plasma, glico-globulinas solubles en agua (livetina) que proceden del suero sanguíneo del animal y una flavoproteína, análoga a la de la clara, que liga vitamina B_2.

Todas estas proteínas complejas de la yema y varias de la clara, se separan, por electroforesis, en subespecies diversas.

En la fracción lipoide de la yema, el color amarillo se debe a carotenoides: zeaxantina (el mismo que está en el maíz), luteína y, en pequeña proporción, beta-caroteno.

La glucosa constituye la mayor parte de los azúcares libres; en la fracción mineral predomina el fósforo (0,5-1%), el potasio (aproximadamente 0,3%) y el calcio (aproximadamente 0,2%).

12.2.5. Valores nutritivos

Los huevos son un alimento de alto valor nutritivo, con una proporción muy elevada de proteínas y de lípidos (Cuadro 12.1).

CUADRO 12.1. Componentes nutritivos importantes del huevo. Cantidades medias aproximadas en 100 g de huevo.

	Sobre parte comestible total	Sobre parte comestible seca	Localización principal
Agua	75 g		
Proteínas	13 g	62 g	Clara y yema
Lípidos	11 g	44 g	Yema
Colesterol	400 mg	1,6 g	Yema
Azúcares	0,7 g	2'5 g	Clara y yema
Minerales	1 g	4 g	Clara y yema
Fósforo	200 mg	800 mg	Yema
Calcio	60 mg	240 mg	Yema
Sodio	140 mg	560 mg	Clara
Potasio	130 mg	520 mg	Clara y yema
Hierro	2 mg	8 mg	Yema
Vitamina E (tocoferoles)	1 mg	4 mg	Yema
Vitamina A	190 µg	760 µg	Yema
Vitamina D	3 µg	12 µg	Yema
Ácido pantoténico	1,8 µg	7,2 µg	Yema
Riboflavina	500 µg	2 µg	Clara y yema
Niacina	100 µg	400 µg	Clara y yema
Tiamina	90 µg	360 µg	Yema
Ácido fólico	50 µg	200 µg	Yema
Biotina	20 µg	80 µg	Clara
Vitamina B_{12}	2 µg	8 µg	Yema

ESQUEMA 12.1. Componentes más importantes del huevo y sus cualidades tecnológicas.

Clara	Proteínas	— Muy alto valor biológico; se toman como tipo de proteína completa. — Son glicoproteínas y fosfoglicoproteínas. — Mayoritarias las albúminas (fosfoglicoproteínas). — Coagulan por el calor. Gran poder gelificante. — Gran poder espumante. — Una glicoproteína minoritaria (ovomuciina) inhibe la tripsina; la clara de huevo cruda dificulta la digestión. — La avidina fija biotina y puede dar síntomas carenciales.
	Azúcares	— Principal: glucosa. — Con aminoácidos da pardeamiento de Maillard en huevo líquido concentrado o deshidratado. — Se elimina fermentándola con levadura u oxidándola con glucosa oxidasa.
Yema	Plasma	Muy alto valor biológico. — Microglóbulos en suspensión, muy ricos en glicéridos, con un núcleo graso, recubierto por una membrana de proteína y lecitinas; glóbulos parecidos a los de la leche. Muy alto contenido en colesterol, azúcares, glicoproteínas, sales y vitaminas. Emulgente. Gelificante.
	Gránulos	Muy alto valor biológico. Liproproteínas formadas por proteínas más fosfolípidos. Fosfoglicoproteínas con muchos grupos de serina esterificados con ácido fosfórico. El contenido en fósforo es muy elevado. Gran poder emulgente. Gelificante.
Grasas		Están en la yema: el plasma es rico en glicéridos y los gránulos en fosfolípidos. El 60% de los ácidos grasos son insaturados. En el huevo deshidratado la grasa se enrancia a la luz y al aire. Es una de las grasas con mayor proporción de colesterol.
Vitaminas		Tocoferoles, vitaminas B_2, B_{12}, pantoténico y fólico. El color amarillo de la yema se debe a carotenoides; algunos de ellos son provitaminas A.
Minerales		Muy alta proporción de P, por las fosfoproteínas de la yema. Aportación importante de Ca, K y Fe.
Derivados		Líquidos pasterizados. Concentrados por ósmosis inversa. Congelados. Deshidratados (huevo en polvo).

Las proteínas son del más alto valor biológico, por su proporción equilibrada de aminoácidos esenciales y, junto con la pauta de la FAO, se toman como término de referencia (apartado 1.9.4, página 28).

La fracción lipoide es muy rica en fosfolípidos (cerca del 30% de los lípidos totales) y está localizada en la yema. Un 40% de los ácidos grasos son saturados y el 20% son poliinsaturados. Además contiene mucho colesterol; en la yema hay 1,2 g de colesterol por cien g de yema fresca y cerca de 4 g por cien g de yema deshidratada; es uno de los alimentos más ricos en colesterol.

La abundancia de fosfoproteínas y de fosfolípidos hace que el huevo, sobre todo la yema, sea uno de los alimentos más ricos en P; los aportes de Ca, K y Fe, también son importantes.

El huevo aporta cantidades interesantes de vitaminas (Cuadro 12.1), sobre todo de tocoferoles, riboflavina, ácidos pantoténico y fólico y vitamina B_{12}.

12.3. Características de calidad

Una nota de calidad de los huevos es la frescura; en el almacenamiento pierden calidad, la clara se hace más fluida, la yema pierde consistencia y aparece más achatada, y el sabor se altera. Todo esto se debe a la degradación de glico- y lipo-proteínas.

Con el tiempo, la clara pierde CO_2 por los poros de la cáscara y, como este CO_2 estaba en equilibrio con CO_3H^-, el pH de la clara sube.

También pierde agua y baja la densidad, al aumentar la proporción de lípidos. Además, como vimos en el apartado 12.2, página 402, la cámara de aire aumenta de tamaño. Todas estas características se usan como índices del envejecimiento.

La albúmina de la clara cambia su plegamiento, abriéndose un enlace S-S y formándose otro; con la nueva estructura es más estable y se coagula a temperatura más alta.

12.4. Propiedades funcionales

Las propiedades funcionales más importantes del huevo son: la formación de geles y las actividades interfaciales que se traducen en poder emulgente y espumante.

Al aumentar la temperatura, la clara forma un gel firme y blanco que se debe principalmente a la ovalbúmina y la conalbúmina. El mecanismo es el despliegue de su estructura y la agregación posterior de las proteínas desplegadas, formando una red tridimensional que retiene, en su retículo, las gotas de agua. La coagulación comienza a los 62 °C y va aumentando hasta los 90 °C, de modo que los distintos tipos de proteínas van gelificando sucesivamente, comenzando con la conalbúmina y siendo la ovalbúmina la que se desnaturaliza a temperatura más alta; en cambio, los ovomucoides no coagulan.

Las proteínas de la yema coagulan a 65-70 °C, principalmente por la formación de enlaces cruzados entre las lipoproteínas de baja densidad.

La presencia de sacarosa o de sal, retrasa la coagulación de la clara y favorece la de la yema. El poder gelificante de los componentes del huevo se usa en la preparación de flanes y postres diversos y para dar consistencia a diversos alimentos elaborados. El poder ligante asociado a éstas propiedades, también es motivo de otras aplicaciones.

Las lipoproteínas y los fosfolípidos de la yema son la causa de su poder emulgente, porque estabilizan las micelas grasas de una emulsión, formando una capa externa lípido-proteica, con la parte lipoide hacia el interior y la parte hidrófila hacia el medio acuoso. Por eso, la yema de huevo se utiliza para fabricar mayonesas, cremas y salsas grasas.

Cuando la yema se mezcla con algo de clara, disminuye su poder emulgente; por otra parte el calor desnaturaliza las proteínas interfaciales y reduce la estabilidad de las emulsiones.

La clara de huevo tiene un gran poder espumante, y se usa para preparar merengues, bizcochos, tortas y otros productos de bollería, con aire incorporado. Al batir la clara, varias proteínas (ovomucina, globulinas y ovalbúmina) forman redes de agregados moleculares en la interfase entre las burbujas de aire y el líquido; estas redes son como delgadas membranas que retienen los glóbulos del aire y estabilizan la espuma.

El retículo proteico se forma porque la tensión superficial de la interfase gas-líquido desnaturaliza (despliega) las proteínas, que se agrupan formando el retículo.

El calor moderado no desestabiliza la espuma. La adición de sacarosa dificulta su formación pero, una vez formada, es más estable; por otra parte, un exceso de batido hace bajar el volumen.

12.5. Derivados industriales del huevo

Para su consumo industrial se preparan derivados de huevo en distintas formas: líquido, concentrado, deshidratado, en polvo y congelado. En cada una de estas formas, se ofrece huevo entero mezclado, clara o yema; en todas ellas, el proceso de fabricación tiene unas etapas primeras y comunes.

Hay un lavado previo, para disminuir la carga bacteriana de la superficie, donde la presencia de especies de Salmonella es frecuente; luego, la rotura mecanizada de la cáscara y la separación, en alvéolos perforados, de la clara y la yema, o la mezcla de ambas; la agitación para hacer homogéneos los productos, y la separación de impurezas mediante tamices o centrífugas.

La pasteurización es muy importante, por el peligro de salmonelosis, y es difícil por la facilidad de coagulación de las proteínas de huevo; se realiza a 60-64 °C durante 2-3 minutos y da lugar a una coagulación incipiente, con aumento de viscosidad, y a la disminución de propiedades funcionales (poder emulgente y poder espumante). La ausencia de actividad de alfa-amilasa es signo de buena pasteurización, porque es más resistente al calor que las especies de Salmonella.

Una alternativa a la pasteurización, que produce menos alteraciones en los derivados del huevo, es el tratamiento con dosis bajas de radiaciones ionizantes.

La adición de sal, de sacarosa y de polifosfatos, disminuye la pérdida de calidad debida a la pasteurización; esto se debe a la modificación del estado de hidratación de las proteínas, que da lugar a una mayor resistencia a la desnaturalización.

Los ovoproductos líquidos pasterizados se estabilizan, a veces, con ácido sórbico y los concentrados se suelen preparar por ósmosis inversa con membranas adecuadas.

Los productos de huevo deshidratado se obtienen por secado de un preconcentrado, en "atomizadores"; en ellos, el huevo, nebulizado en un rotor perforado, es arrastrado por una corriente circular de aire caliente que lo seca en pocos segundos. El huevo deshidratado se altera por dos vías: por su gran superficie de contacto con el aire, las grasas se enrancian rápidamente; por otra parte, la presencia de glucosa en la clara produce, con los aminoácidos, pardeamiento de Maillard. La oxidación de las grasas puede retrasarse evitando la luz y el aire y, para evitar el pardeamiento, se elimina la glucosa por una ligera fermentación con levadura o aplicando glucosa-oxidasa (apartado 13.5.1, página 442).

Los productos de huevo congelados se almacenan a –28 °C y, a esta temperatura, se produce una progresiva gelificación de la yema que puede disminuirse por adición de sal o azúcar; en algunas fábricas utilizan una proteolisis parcial de la yema antes de la congelación.

RESUMEN

1. De los huevos de ave, los de gallina son los de consumo mayor (30 millones de toneladas/año). Son ricos en lípidos y en proteínas y su valor nutritivo es muy alto. Las proteínas de huevo, por su contenido equilibrado en aminoácidos esenciales, se toman como término de comparación para el valor biológico.
2. La clara de huevo es una disolución compleja de proteínas con una pequeña proporción de azúcares y minerales. Son glicoproteínas y fosfoglicoproteínas y la más abundante es la ovalbúmina. Una de ellas, la avidina, liga biotina e impide su aprovechamiento por lo que la clara cruda produce avitaminosis. En la cocción se

desnaturaliza y se desactiva. Una propiedad importante de la clara es su coagulación que se regula en los procesos industriales para la obtención de alimentos derivados. Las proteínas de la clara son también emulgentes y estabilizadoras de espuma.

3. La yema contiene casi toda la grasa en forma de complejos lipoproteicos en suspensión coloidal y otros disueltos en la fase acuosa. Los gránulos son muy ricos en fosfoglicéridos y por eso la yema contiene mucho fósforo; además es uno de los alimentos más ricos en colesterol.

4. El color amarillo se debe a carotenoides procedentes de los piensos; abunda la zeaxantina que es el mismo que está en el maíz.

5. Con el envejecimiento de los huevos hay una pérdida de calidad con cambios en diversos componentes; algunos de estos cambios se usan como índices analíticos de frescor.

6. Los huevos y sus derivados se utilizan, en la industria alimentaria, por sus propiedades funcionales: poderes gelificantes, emulgente y espumante, cuya relación con los componentes de la clara o de la yema es necesario conocer.

7. La industria prepara diversos productos del huevo: líquido pasterizado, concentrado, deshidratado, en polvo y congelado, bien entero, la clara o la yema. En cada uno de los procesos para obtener estos productos, se presentan problemas de carácter químico y bioquímico cuyo conocimiento es necesario para resolver los problemas que surgen.

13

ADITIVOS

En este capítulo vamos a estudiar los diferentes productos que se añaden a los alimentos para mejorar sus propiedades o su conservación, y de otros que se usan para facilitar los procesos de fabricación, aunque no permanecen en el producto final (enzimas para cambios bioquímicos, clarificantes, etc.).

Dividiremos los aditivos en diferentes grupos, según su acción (mejorar las propiedades organolépticas, inhibir el deterioro bacteriano o químico, etc.) y, en cada caso, estudiaremos sus propiedades usos y reacciones, los mecanismos de su acción y los aspectos toxicológicos.

13.1. Introducción

Los aditivos son sustancias añadidas intencionadamente a los alimentos para mejorar su estabilidad o sus propiedades organolépticas o nutritivas. Con un punto de vista más extenso, se pueden también incluir, en el concepto de aditivos, todas las sustancias extrañas, presentes en los alimentos terminados, que se han incorporado fortuitamente en las prácticas agrícolas o en los procesos industriales.

Algunos aditivos son naturales como la sal, la sacarosa o la glucosa, que se usan en grandes cantidades; otros son sintéticos como algunos antioxidantes y colorantes; la industria química sirve a la industria de alimentos cerca de tres mil aditivos diferentes.

Otros productos se usan en los procesos de elaboración y pueden permanecer, o no, en el producto final; son, por ejemplo, diferentes tipos de enzimas que facilitan la filtración de zumos, antiespumantes, clarificantes, gases para atmósferas controladas en cámaras y envases, etc.

ESQUEMA 13.1. Clasificación de los principales aditivos.

Aditivos que mejoran las propiedades organolépticas	Edulcorantes	Sacarina. Aspartame. Acesulfame. Hidrochalconas.
	Aromatizantes y saborizantes	Extractos naturales aromáticos. Aromas destilados. Aromas sintéticos. Glutamato monosódico. Inosin-mononucleótido. Guanin-mononucleótido. Maltol.
	Colorantes naturales	Clorofila. Carotenoides obtenidos de plantas. Antocianos. Carmín.
	Colorantes sintéticos	Clorofilina cúprica (semi-sintético). Carotenoides sintéticos. Rojo Ponceau (azoico). Tartrazina (amarillo, azoico). Eritrosina (rojo cereza, xanteno). Amarillo n.º 6 (azoico). Rojo n.º 2 (amaranto, azoico). Rojo 2G (rojo azulado, azoico). Verde S (trifenilmetano). Azul brillante (trifenilmetano). Azul patente (trifenilmetano).
	Acidulantes	Ácido fosfórico. Ácido cítrico. Ácido tartático. Sales ácidas.
	Blanqueantes de harina de trigo	Peróxido de benzoilo. Ácido perbenzoico. Gases oxidantes: ClO_2, ClNO.

(.../...)

ESQUEMA 13.1. (Continuación).

Aditivos que impiden o retrasan alteraciones de los alimentos	Antimicrobianos (conservadores)	Anhidrido sulfuroso y bisulfitos. Ácido benzoico. Ácido acético. Ácido propiónico. Ácido sórbico. Ésteres del ácido p-hidroxi-benzoico. Nitritos y nitratos. Antibióticos: nisina, tetraciclinas.
	Antioxidantes y secuestradores de iones metálicos	α-tocoferol. Palmitato de ascorbilo y análogos. Terbutil-hidroxi-anisol (BHA). Diterbutil-4-metil-fenol (BHT). Ésteres del ácido gálico. Flavonoides. Citratos. Tartratos. Ácido trioxigluitárico (TOG). Ácido glucónico. Polifosfatos. Ácido etilendiamino-tetra-acético.
Mejorantes de la textura de los alimentos	Espesantes y Gelificantes	Alginatos. Carragenatos. Agar. Gomas de garrofín y de guar. Celulosas modificadas. Pectinas. Almidones. Almidones modificados. Gelatina. Sorbitol y xilitol.
	Emulgentes	Lecitinas. Mono y diglicéridos. Proteínas de leche. Glicèridos de hidroxiácidos. Estearato de propilenglicol y análogos. Ésteres de sorbitán. Ésteres de xilitán. Polioxietilén-éteres de sorbitán. Polioxietilén-èteres de xilitán. Ésteres de azúcares.
	Humectantes	Sorbitol. Xilitol. Isomalt.
	Antiaglomerantes	Silicatos de Ca, Mg, o Al. Fosfato calcico. Estearatos de Ca y de Mg.
	Otros mejorantes de la textura	Sales solubles de Ca: da firmeza a los tejidos cuando la pectina está degradada. Polifosfatos: mejoran la retención de agua y la consistencia de derivados cárnicos. Persulfato amónico. Bromato potásico. Ácido dehidro-ascòrbico. Harina de soja cruda (peroxidasas). } Aumentan la fuerza de la harina y mejoran la textura del pan.

Se discute mucho sobre la salubridad de los aditivos y existe una legislación muy estricta para su uso; en ella, unas "listas positivas" dicen los que pueden añadirse en algún caso; luego, las reglamentaciones de cada alimento marcan los productos de las "listas positivas" autorizados en cada caso, y sus límites.

La investigación toxicológica, necesaria para cumplimentar la documentación exigida al solicitar la autorización de un nuevo aditivo, es larga y muy cara. A pesar de ello, varias veces, se han retirado de las listas productos que se habían dado como buenos.

Los aditivos más importantes son los edulcorantes, las sales, los acidulantes, los antimicrobianos que suelen llamarse "conservadores", los antioxidantes, los emulgentes, los colorantes, los nutrientes y los aromas y sabores. Otros interesantes son los mejorantes de la harina, blanqueadores, espesantes y gelificantes, secuestradores de iones metálicos, antiaglomerantes, humectantes, etc.

13.2. Aditivos que mejoran las propiedades organolépticas

Sirven para mejorar el sabor, el aroma, el color o la textura de los alimentos.

13.2.1. Edulcorantes

Los dos edulcorantes más usados son la sacarosa y el jarabe de glucosa que hemos estudiado en el apartado 3.7.4, página 123.

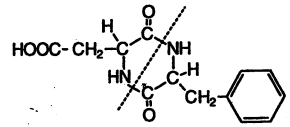
Otros edulcorantes mucho más potentes se añaden, en pequeñas proporciones, en alimentos de bajo valor calórico o para diabéticos y para otros fines análogos. Los más importantes son sintéticos: la sacarina, el aspartame y el acesulfame.

El descubrimiento de nuevos edulcorantes es casi siempre casual, porque no se conoce una relación definida entre estructura y poder edulcorante.

La *sacarina* puede considerarse como el dióxido de la benzoisotiazolinona o como la imida del diácido 2-sulfobenzoico (Figura 13.1). Se utilizan la sal sódica o la cálcica, que son solubles en agua. Su poder edulcorante es alrededor de 350-500 veces mayor que el de la sacarosa, pero deja un ligero gusto amargo.

Hay polémica sobre la inocuidad de la sacarina porque las pruebas de mutagenicidad, con los preparados comerciales, son contradictorias; por eso, en algunos países, se recomienda evitarla para niños y mujeres embarazadas.

El *aspartame* es un dipéptido de ácido L-aspártico y L-fenilalanina, en forma de éster metílico (Figura 13.1). Su consumo crece por su inocuidad y la limpieza de su sabor; es 200 veces más edulcorante que la sacarosa y se metaboliza como las proteínas. En contra, es menos estable que otros edulcorantes; en alimentos líquidos, a largo plazo y por el calor, se hidroliza parcialmente y pierde dulzor y también, en parte, se cicla a dicetopiperazina sustituida más metanol.



Además, con los azúcares y otros compuestos carbonílicos da las iminas correspondientes.

En la digestión se hidroliza dando fenilalanina, lo que debe tenerse en cuenta en los enfermos de fenilcetonuria.

El *acesulfame* es el dióxido de oxatiazinona y estructuralmente está relacionado con la sacarina (Figura 13.1). Es 200 veces más edulcorante que la sacarosa y su sabor es limpio; se usa con éxito en mezclas con otros edulcorantes y polioles y la mezcla aspartame-acesulfame es muy aceptable. Es estable incluso en caliente, las pruebas toxicológicas son favorables y se ha autorizado en varios países.

Otros edulcorantes sintéticos son mucho menos importantes.

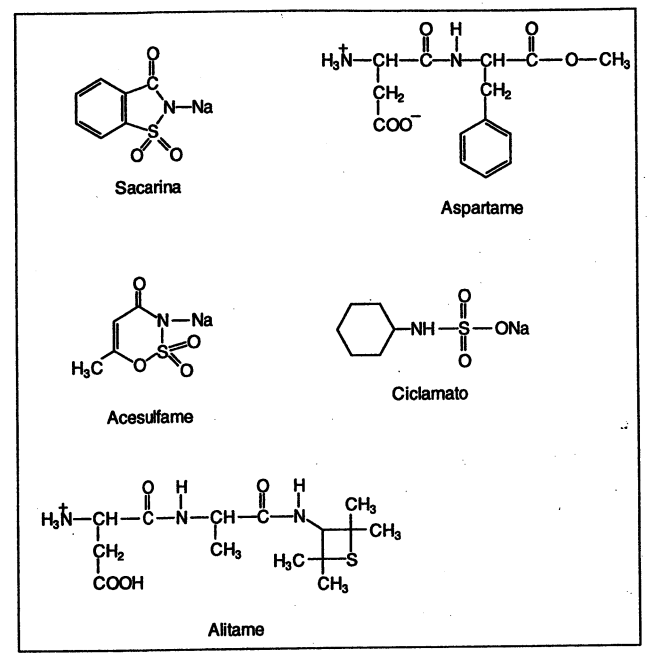


FIGURA 13.1. Estructuras de algunos edulcorantes sintéticos.

El *ciclamato* (ácido ciclohexilsulfámico, Figura 13.1) fue eliminado de la lista de autorizados, en 1970, a raíz de unos estudios toxicológicos que indicaban una actividad cancerígena sobre la vejiga de la orina; luego se vio que la hidrólisis del ciclamato produce ciclohexilamina que es el agente cancerígeno. Es unas 30 veces más edulcorante que la sacarosa.

El *alitame* es otro dipéptido, en forma de amina compleja, que está en fase experimental y es más de 1.500 veces más edulcorante que la sacarosa y más estable que el aspartame (Figura 13.1). Es la aspartil-alanilamida de una amina heterocíclica tetragonal.

Varios productos semisintéticos son edulcorantes de uso limitado. En la Figura 13.2 vemos algunos.

De los flavonoides naringina y neohesperidina (apartado 6.6.1, página 256) de la naranja, se obtienen sus chalconas hidrogenadas (Figura 13.2). Sus poderes edulcorantes son 100 y 1.000 veces mayores que el de la sacarosa, respectivamente, pero se degradan en medio ácido y en los tratamientos térmicos. Están autorizadas en algunos países.

Un derivado clorado de la sacarosa es la sucralosa (Figura 13.2) que es mucho más estable que las chalconas hidrogenadas y tiene un poder edulcorante 500 veces mayor que el de la sacarosa, aunque todavía no ha alcanzado un uso importante.

Además, muchos productos naturales son edulcorantes potentes, pero sólo tienen un uso limitado, para algunos productos y en algunos países; los más importantes son:

El *esteviósido* (Figura 13.3), que es un glicósido triterpénico que se extrae de la Stevia rebaudiana, es 300 veces más edulcorante que la sacarosa, pero deja mucho regusto. En la mayoría de

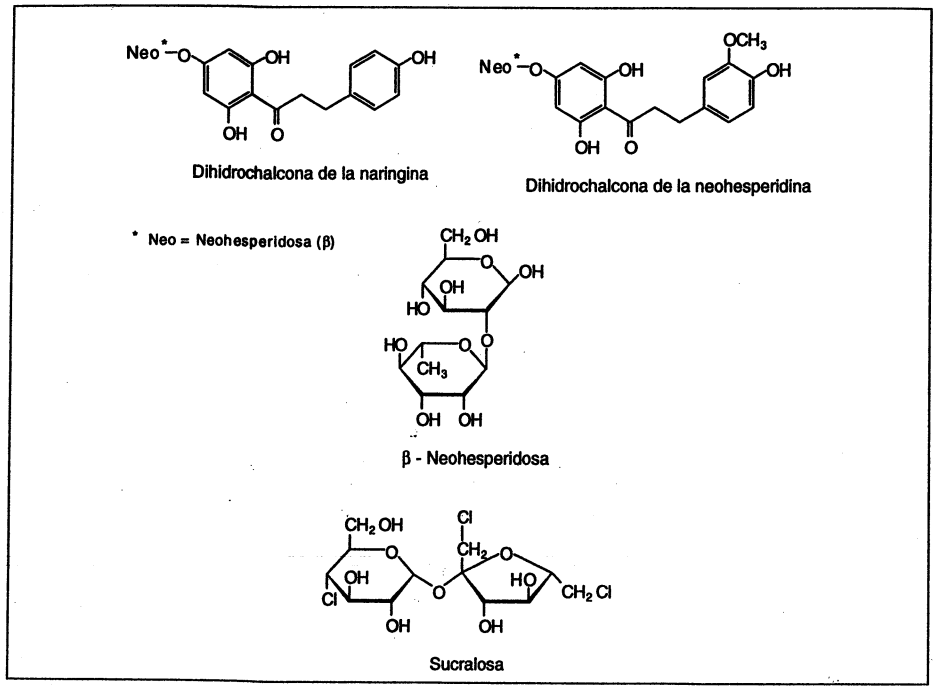


FIGURA 13.2. Algunos edulcorantes semisintéticos.

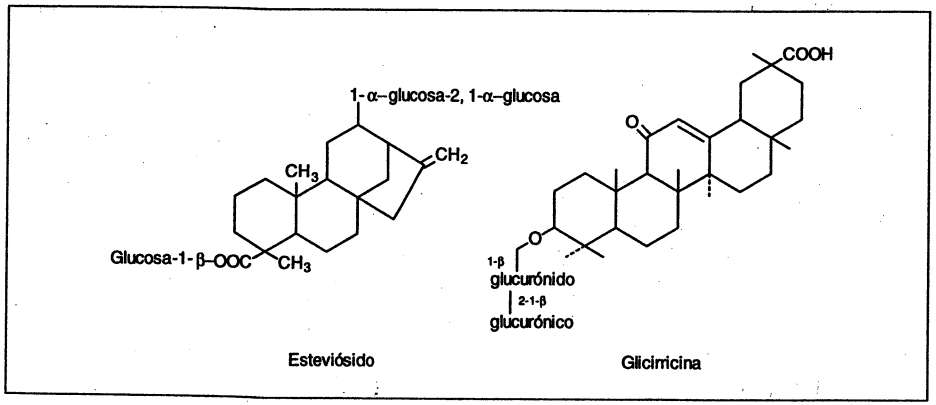


FIGURA 13.3. Algunos edulcorantes naturales.

los países no está autorizada y se usa en salsas exóticas, en chicles y en tabaco.

La *glicirricina* es una saponina que se extrae del rizoma de regaliz, Glycyrrhiza glabra (Figura 13.3). Es 50 veces más edulcorante que la sacarosa y deja un regusto a regaliz pero, por su efecto secundario corticoide, no se autoriza como edulcorante general.

Algunas proteínas aisladas de plantas son también potentes edulcorantes; las más importantes son las taumatinas y las monelinas.

Las *taumatinas* I y II, se extraen de los frutos de Thaumatococcus danielli, tienen una cadena de 207 aminoácidos y su poder edulcorante es alrededor de 2.000 veces mayor que el de la sacarosa, pero deja regusto dulce persistente; parece ser que el dulzor es debido a tripéptidos que se repiten en la cadena (por ejemplo, treonina-arginina-glicina; aspártico-isoleucina-serina). Es estable y la mezcla de I y II está en el comercio con el nombre de talina, usándose para determinadas mezclas de sabores; sin embargo, en muchos países, hay reservas respecto a su autorización por algunos efectos secundarios hematológicos.

La *monelina* (unileverina), se extrae de los frutos de Dioscoreophyllum eumminsii y es una proteína formada por dos cadenas de 45 y 50 AA respectivamente. Su poder edulcorante es 3.000 veces mayor que el de la sacarosa, pero es muy inestable y tiene un regusto dulce muy persistente; no se ha desarrollado comercialmente. En la monelina se encuentran también los tripéptidos que se repiten en las taumatinas.

Algunos polialcoholes, como el sorbitol, xilitol, etc., se usan como edulcorantes (apartado 13.4.3, página 438).

13.2.2. Aromatizantes y saborizantes

a) Aromas. No existe una terminología española bien definida para distinguir las palabras inglesas: "taste", "aroma" y "flavor".

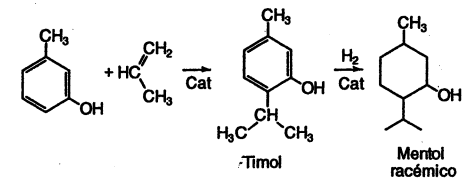
En la preparación de alimentos se utilizan sustancias para aportar un determinado aroma, para modificar el de los productos empleados o para enmascararlos, y casi todos influyen en la sensación sápida y en la odorífera. En general, tienen un alto poder aromatizante y se usan en pequeñas cantidades.

Los aromatizantes naturales pueden ser órganos vegetales, desecados y pulverizados, como el polvo de canela o de ajo deshidratado; extractos concentrados, como la oleorresina del pimentón, que se obtiene por extracción con disolventes orgánicos, como diclorometano, y evaporación posterior; aceites aromáticos obtenidos por expresión, como el aceite esencial de naranja, o por destilación, como la esencia de menta.

En algunos procesos, se recuperan los componentes aromáticos que luego sirven para enriquecer los productos finales o son vendidos a otras empresas. Vimos un ejemplo típico, en el apartado 7.3.9, página 292, en relación con el zumo de uva. Una nueva técnica para preparar extractos es la "extracción supercrítica"; el agente extractor es CO_2 a presión y temperatura por encima del punto crítico, que se comporta como un fluido cuya selectividad se puede modificar cambiando ambas variables; luego se gasifica el disolvente y se obtienen extractos muy puros.

Además de las mezclas aromáticas naturales se usan sus componentes puros, aislados de aquellas o preparados por síntesis química.

Por ejemplo, el mentol puro se ofrece a la industria alimentaria y farmacéutica, procedente de la esencia de menta o producido por síntesis. En el primer caso, el aceite esencial se fracciona, en columna, por destilación a vacío; para su síntesis se parte del m-cresol (o directamente del timol).



Para obtener el isómero S(–), que es el natural y tiene un aroma más fino, se esterifica el racémico y luego se hidroliza selectivamente el S(–) por esterasas específicas que permiten separar el S(–)mentol hidrolizado del R(+)acetato de mentilo, por sus distintas polaridades y solubilidades.

La industria química produce mezclas de aromatizantes sintéticos que imitan, con gran fidelidad, a los aromas naturales. Se ofrecen aromas sintéticos de sorprendente perfección, de muy diversas frutas, de especias, de coñac, de cebolla, de carne condimentada, de pescado, de quesos distintos, de mantequilla, de chocolate, de vainilla, de café, etc. Esto se puede hacer gracias al buen conocimiento que se tiene actualmente de los componentes de los aromas naturales, el cual se ha logrado por el avance de las técnicas instrumentales de investigación, sobre todo del acoplamiento de la cromatografía gas-líquido con el espectrógrafo de masas (CGL-MS).

En la década de los años treinta, dos monstruos de la química, Staudinger y Reichstein, identificaron, con mucho trabajo y habilidad, 8 componentes del aroma del café; hoy, con la CGL-MS, la lista comprende más de 400 compuestos. Son muchos los aromas que tienen entre 250 y 500 componentes conocidos; unos dan el acento principal y otros el matiz y muchos están en cantidades muy pequeñas.

La industria química trata de imitarlos, con la mayor fidelidad, dentro de las condiciones comerciales y, para conseguirlo, se ayuda de expertos "catadores" además de expertos químicos orgánicos.

Los procesos de síntesis son, a veces, muy complejos, con muchos pasos, y la fase final de purificación es muy perfecta, no sólo por las exigencias legales, sino porque pequeñas cantidades de contaminantes pueden alterar el aroma.

En el Cuadro 13.1 vemos ejemplos de composiciónes aromáticas sintéticas y en la Figura 13.4 algunos compuestos aromáticos. En varios capítulos de este libro se han descrito los componentes aromáticos de los alimentos estudiados.

CUADRO 13.1. Dos ejemplos de algunos componentes principales y minoritarios de aromas artificiales comerciales.

Fresa	
Butirato de etilo	50 g
Acetato de isoamilo	15 g
Nonanoato de etilo	12 g
Acido 2-metil-2-pentenoico	5 g
Vainillina	5 g
Geraniol	1 g
Propenil, 3,4,5 trimetoxibenceno	1 g

Piña	
Butirato de etilo	60 g
Butirato de isoamilo	20 g
Decanoato de alilo	5 g
Acetato de etilo	1 g

También se han obtenido, por síntesis, compuestos nuevos con propiedades aromáticas semejantes a las naturales, y a veces más gratas; en muchos casos, sus estructuras son análogas a las naturales pero, en algunos, las estructuras son completamente diferentes.

Las esencias y sustancias aromatizantes líquidas suelen acondicionarse absorbiéndolas sobre un soporte sólido, como sacarosa, almidón, etc.

Más efectivos son los aromas microencapsulados, en que las finas gotas del líquido están envueltas por una capa sólida, quedando el producto en forma de gránulos finos. Los aromas encapsulados se fabrican dispersando la esencia en una solución de un hidrocoloide que generalmente es goma de acacia, y pulverizándolo y secándolo.

Los mayores consumidores de preparados aromáticos son las industrias de bebidas refrescantes y las de pastelería pero, cada día más, en la fabricación de platos preparados, derivados cárnicos y de pescado, etc., aumenta el consumo de aditivos aromatizantes.

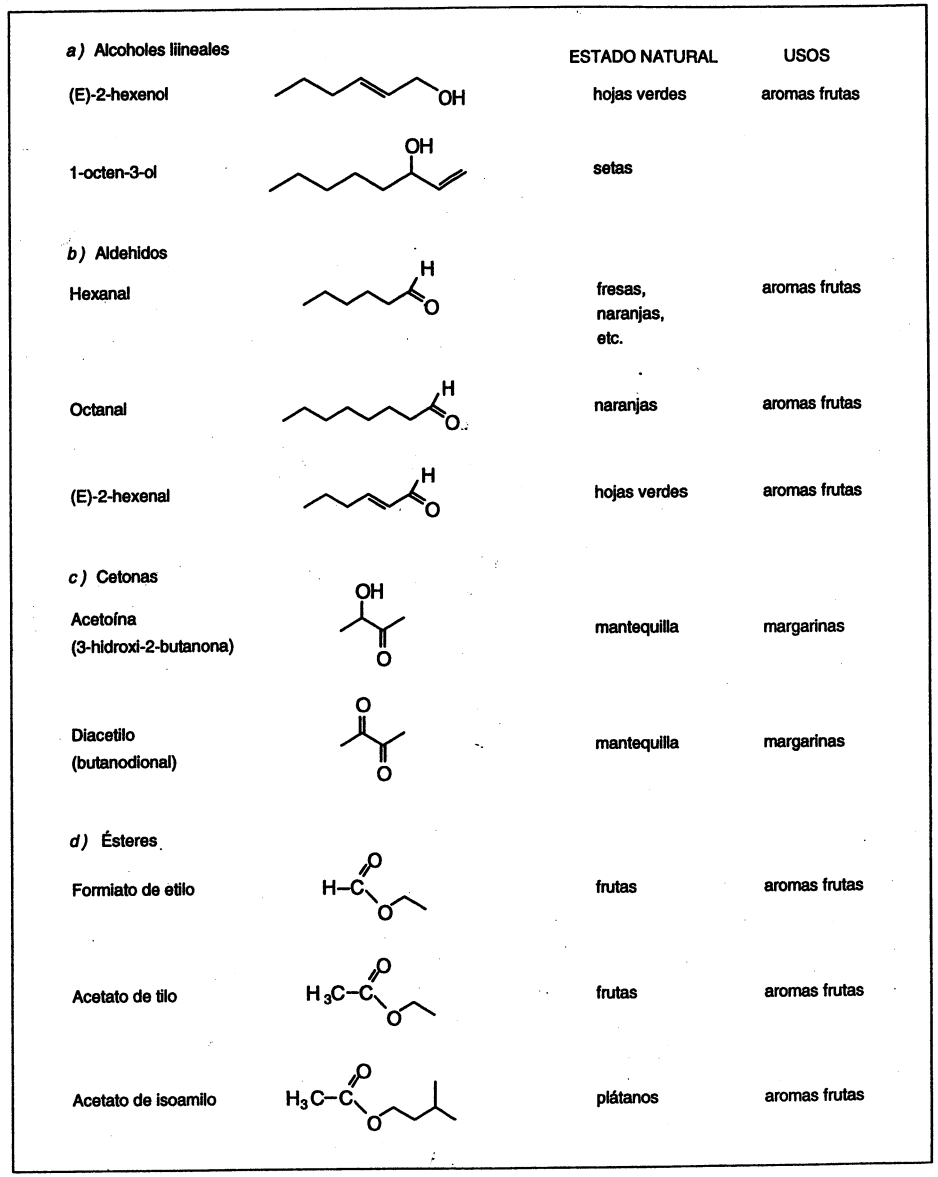


FIGURA 13.4. Componentes de aromas de alimentos.

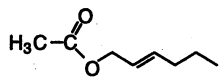
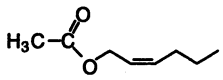
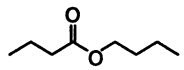
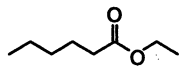
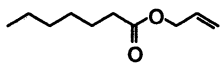
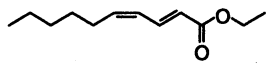
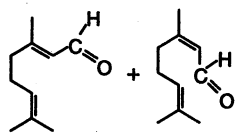
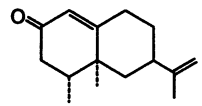
		ESTADO NATURAL	USOS
Acetato de (E)-2-hexenilo		frutas	aromas frutas
Acetato de (Z)-2-hexenilo		frutas	aromas frutas
Butirato de butilo		frutas, miel	aromas frutas
Caproato de etilo		Piña	aromas frutas
Enantato de etilo		No natural	aromas frutas
(E)-2-(z)-4-decadienoato de etilo		Peras	aromas frutas
e) Terpenos			
Citral (geranial + neral)	 geranial neral	Limón	aromas frutas
Nootkatona		Pomelo	aromas frutas

FIGURA 13.4. (Continuación).

f) Derivados aromáticos

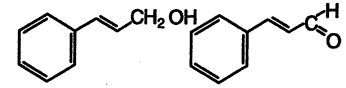
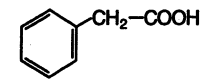
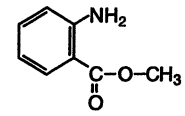
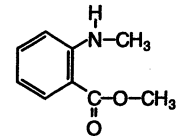
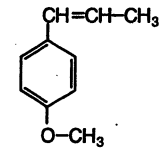
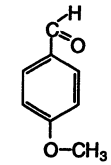
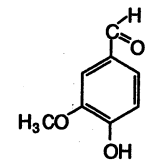
		ESTADO NATURAL	USOS
Alcohol cinámico y aldehido cinámico		canela	helados, benidas, etc.
Ácido fenilacético		miel	aromas frutas
Antranilato de metilo		uva	aromas frutas
N-metil-anranilato de metilo		mandarinas	aromas frutas
Anetol		anís	bebidas
Anisaldehido		anís	confitería bebidas
Vainilla		vainilla	helados

FIGURA 13.4. (Continuación).

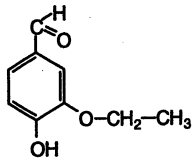
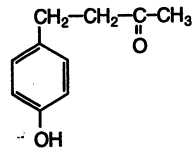
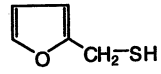
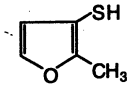
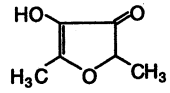
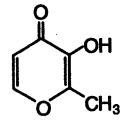
		ESTADO NATURAL	USOS
Etilvainilla		No notural	chocolate, confitería
p-hidroxi-4(fenil)-2-butanona		frambuesa	aromas frutas
g) Compuestos heterocíclicos			
Furfurilmercaptano		café tostado	café
2-metil-3-tiol-furano		carne asada	Platos preparados
2,5-dimetil-4-hidroxi-2H--furan-3-ona (Isomaltol)		Piña	aromas frutas
Maltol		caramelo	confitería, aromas frutas

FIGURA 13.4. (Continuación).

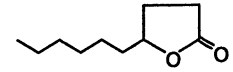
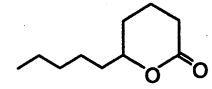
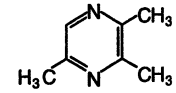
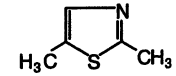
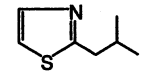
		ESTADO NATURAL	USOS
γ-decalactona		melocotón	aromas frutas
δ-decalactona		melocotón, leche, quesos	lácteos, aromas frutas
2,3,5-trimetil pirazina		carne asada	platos preparados
2,5-dimetiltiazol		carne cocinada	platos preparados
Isobutiltiazol		tomate	platos preparados

Figura 13.4. (Continuación).

b) Saborizantes, exaltadores y modificadores del sabor. Otros productos influyen sobre el sabor más que sobre el aroma; algunos tienen sabor típico pero, a las concentraciones usadas, su efecto principal es exaltar y matizar los sabores propios del alimento (Figura 13.5).

El más importante es el glutamato monosódico (MSG) cuyo consumo mundial es de varios cientos de miles de toneladas. El MSG tiene sabor cárnico-salino y, a concentraciones de 1-2 g/Kg, exalta el sabor de los productos cárnicos; se utiliza extensamente en platos preparados, salsas, sopas en polvo, etc.

Un efecto semejante producen los mononucleótidos de inosina y guanosina, pero su actividad es mayor y se usan a concentraciones más bajas del orden de 0,5 g/kg Existen en el mercado muchos preparados que son mezclas de MSG y estos nucleótidos.

Dos productos muy curiosos, utilizados en productos lácteos, son el dioctil-succin-sulfonato sódico y la N-N'-di(o-tolil)etilendiamina; ambos se usan en concentraciones muy bajas. El primero sirve para dar sabor de leche fresca a la leche esterilizada, y la amina exalta el sabor a leche en productos lácteos y en margarinas. Las concentraciones usuales son del orden de 10 mg/l o Kg.

El maltol, que se encuentra en el azúcar caramelizado, es un derivado de la pirona que exalta el sabor dulce de los productos azucarados y se usa en jarabes, zumos y bebidas, mermeladas, etc., a concentraciones del orden de 50 mg/l o Kg.

13.2.3. Colorantes

Para mejor conocimiento de la química de los colorantes ver Q. Orgánica, E. Primo (1995).

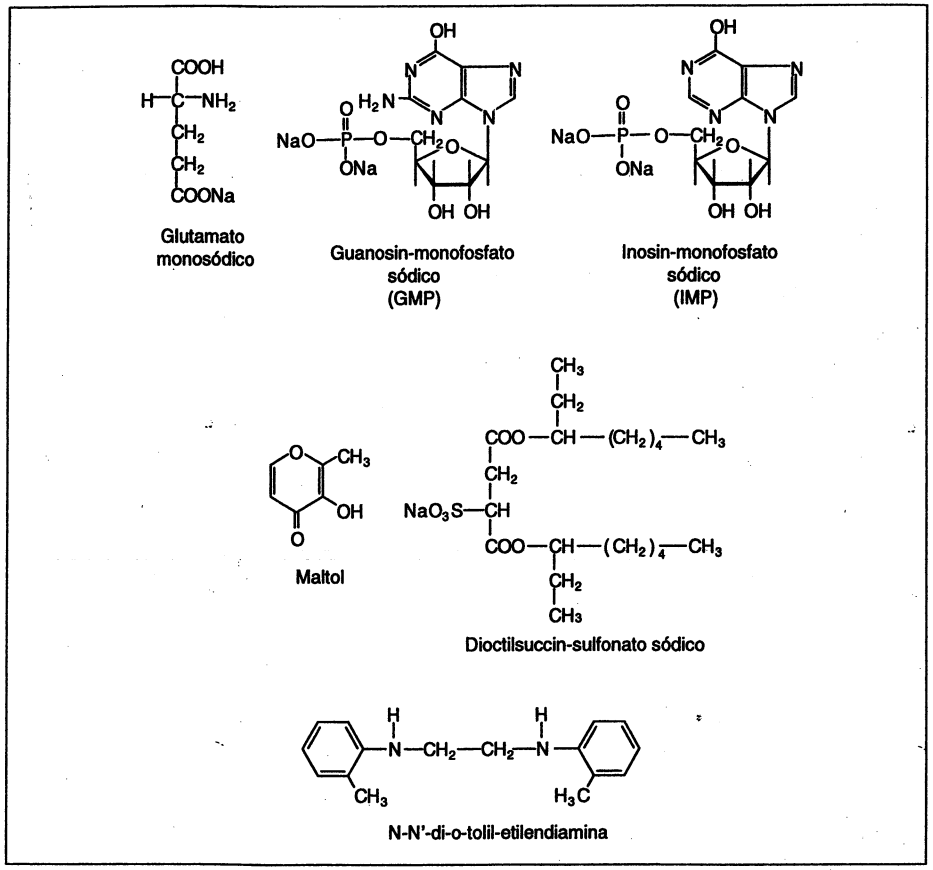


FIGURA 13.5. Algunos exaltadores de sabor.

La industria de alimentos utiliza colorantes para restituir el color perdido en los procesos de elaboración o para dar colores atractivos a algunos preparados. El mayor uso es en bebidas, helados, dulces, caramelos, sopas, pastas, platos preparados, margarinas, etc.

Los colorantes utilizados son naturales o artificiales obtenidos por síntesis orgánica; en algunos casos, los compuestos naturales obtenidos por síntesis compiten con los extraídos de fuentes de la naturaleza; tal es el caso de algunos carotenoides.

Las exigencias legales que restringen el uso de aditivos, aún son más estrictas para los colorantes, sobre todo para los sintéticos. La industria química puede preparar centenares de compuestos colorantes, pero sólo unos pocos están autorizados para colorear alimentos. Además,

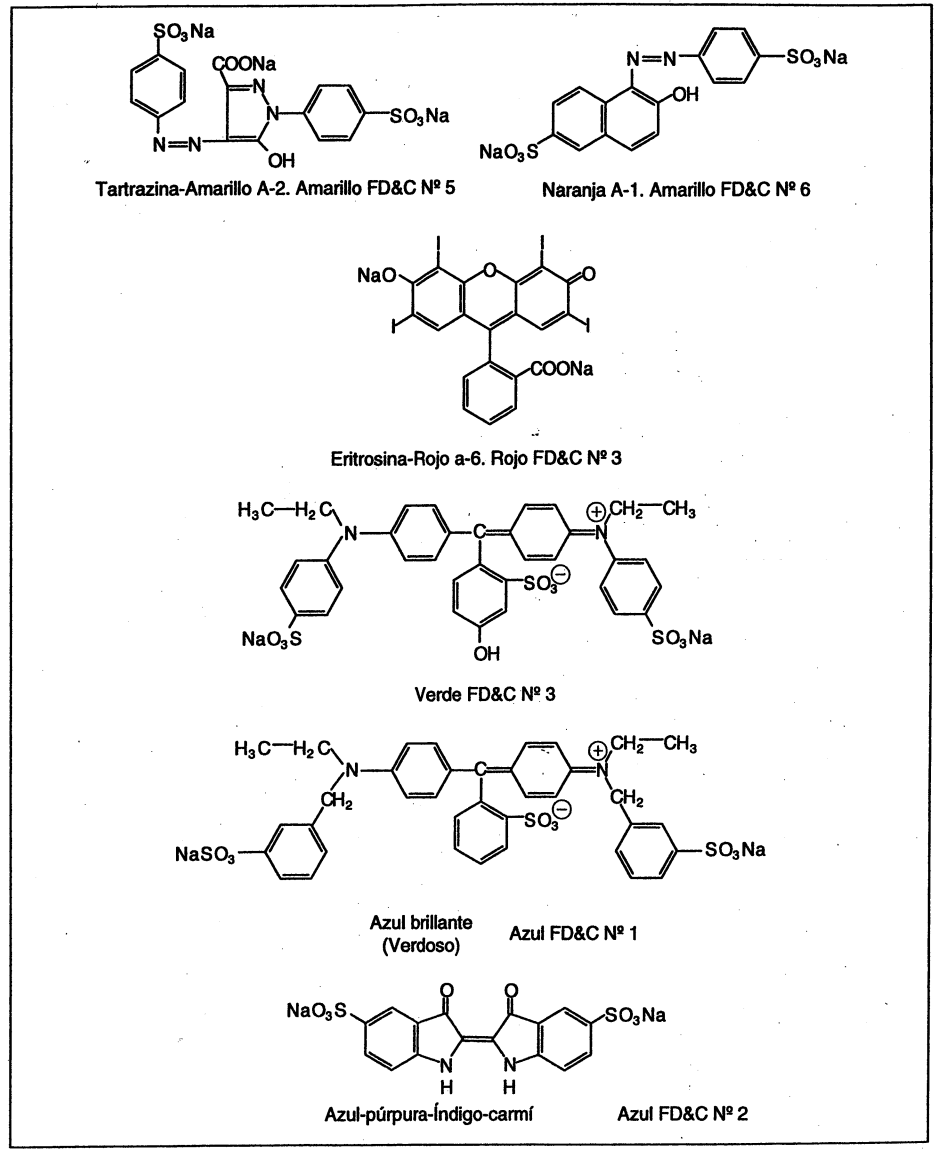


FIGURA 13.6. Estructuras de algunos colorantes alimentarios sintéticos.

CUADRO 13.2. Algunos colorantes alimentarios naturales.

		Color
Azafrán	Pistilos de las flores de Crocus sativa.	Amarillo-naranja
Carotenoides	Concentrados extraídos de corteza de naranja, zanahorias (Dacus carota, etc.). Carotenoides sintéticos.	Amarillo-naranja Rojos
Bixina (Annatto)	Carotenoides extraídos de Bixa orellana.	Amarillo
Carmín	Del insecto Coccus cacti.	Rojo
Riboflavina	Vitamina B2, obtenida por síntesis.	Amarillo
Cúrcuma	De rizomas de Curcuma longa.	Amarillo
Betanidina[1]	Extracto de remolacha roja (Beta vulgaris).	Rojo
Clorofila[2]	De hojas.	Verde
Clorofila cúprica[2]	Clorofila modificada.	Verde brillante
Antocianos[3]	De hollejo de uva.	Azul
Caramelo	Sacarosa caramelizada.	Marrón
Gluconato ferroso	Glucosa modificada ferrosa.	Negro de aceituna

[1] Apartado 4.7.4, página 150.
[2] Apartado 4.7.2, página 146.
[3] Apartado 7.3.5, página 281.

para éstos se exigen criterios rigurosos de pureza, con certificación de aptitud para la industria alimentaria.

Algunos colorantes autorizados son azoicos y muchos compuestos azoicos son cancerígenos por lo que las pruebas de admisión son muy exhaustivas. Actualmente, puede decirse, razonablemente, que los colorantes sintéticos autorizados son seguros; no obstante, en la década de los años cincuenta, la FDA (Foll & Drug Administration) de los Estados Unidos, retiró 8 de la lista de admitidos. En la Figura 13.6 vemos las estructuras de los colorantes alimentarios más importantes.

Para alimentos sólidos se utilizan colorantes insolubles que son los mismos solubles lacados; las lacas son sus sales de aluminio, sobre un soporte de hidróxido de aluminio.

Los colorantes naturales disponibles tampoco son muchos, aunque sus restricciones legales son menores; en el Cuadro 13.2 vemos los más importantes.

Los más usados son los carotenoides; la industria química fabrica, principalmente, tres carotenoides sintéticos que dominan el mercado. Son el beta-caroteno, el beta-apo-8'-carotenal y la cantaxantina, que hemos estudiado en el apartado 6.5.3, página 253. Son productos insolubles en agua que se usan directamente para margarinas; para colorear bebidas se preparan sus emulsiones fácilmente dispersables.

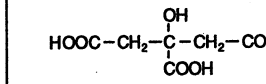
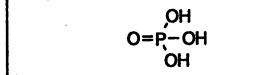
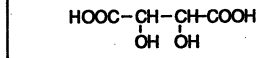
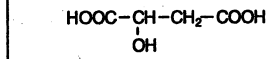
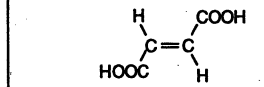
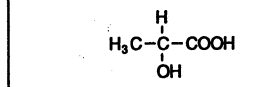
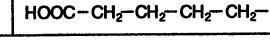
13.2.4. Acidulantes

El mayor consumo de acidulantes es, con los edulcorantes, para dar el sabor agridulce a las bebidas refrescantes y también para helados, caramelos, encurtidos, etc. También se utilizan ácidos con otros fines que iremos viendo en los apartados siguientes: bajar el pH para controlar la flora bacteriana, en conservas, quesos, etc.; coagular proteínas, por ejemplo, en la fabricación de quesos; producir geles de pectina en la fabricación de jaleas; como secuestradores de iones; para bolleria y confitería, etc.

El ácido de mayor uso, en la industria de alimentos, es el ácido cítrico (más del 60%), luego el ácido fosfórico y en mucha menor proporción todos los demás.

En el Cuadro 13.3 vemos las características de los más importantes.

CUADRO 13.3. Ácidos utilizados como acidulantes de alimentos.

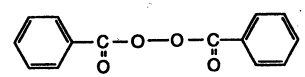
Ácido	Fórmula	pKi	Obtención
Cítrico		3,07	F - *Aspergillus niger*
Fosórico		2,15	De fosforita. Muy purificado
Tartárico		2,95	De depósitos de vinificación
Málico		3,40	Síntesis (racémico)
Fumárico		3,02	Síntesis-F. Rhizopus
Láctico		3,85	Síntesis (racémico)
Adípico		4,45	Síntesis

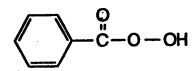
F= Obtenido por fermentación en biorreactores y purificación de los caldos.

13.2.5. Blanqueadores

El blanqueo de la harina de trigo es la operación que, casi exclusivamente, consume blanqueadores, con el fin de oxidar los carotenoides que dan un ligero tono marfil, sólo justificable por la demanda comercial de pan muy blanco.

El blanqueante más utilizado, es el peróxido de benzoilo o el ácido perbenzoico





que se añaden a la harina en proporción de 0,2-0,5 g por Kg. El producto comercial es un polvo con carbonato cálcico o fosfato de aluminio, como diluyentes.

En algunos países, la harina se blanquea con gases oxidantes: Cl_2, ClO_2, ClNO y NO_2.

13.3. Aditivos mejorantes de la estabilidad microbiológica y química

La alteración microbiana de los alimentos se evita, en determinados casos, mediante el uso de agentes que suelen llamarse "conservadores".

El uso de agentes antimicrobianos está muy restringido por las leyes; sólo pueden usarse los

de una corta lista (lista positiva) y éstos sólo en casos determinados en las reglamentaciones específicas, y en ningún caso pueden utilizarse para enmascarar malas técnicas sanitarias.

De las alteraciones químicas, la más importante es la oxidación de las grasas y de algunos otros componentes como fenoles, colorantes y vitaminas, los pardeamientos, etc.

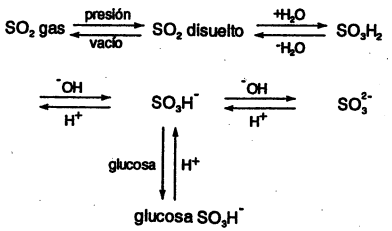
13.3.1. Conservadores

a) Conservadores ácidos. El ácido sulfuroso y el ácido benzoico son los dos aditivos conservadores más utilizados en la industria de alimentos.

El *ácido sulfuroso* se emplea, sobre todo, en enología y en la industria de bebidas refrescantes, pulpas y frutas desecadas, y se aplica como anhídrido (SO_2), o en forma de sales, bisulfito sódico (SO_3HNa) y también sulfitos (SO_3Na_2).

El anhídrido sulfuroso es un gas incoloro y no inflamable, con olor sofocante, que irrita las mucosas y se licúa a –10 °C.

El SO_2 y los sulfitos, al disolverse en agua, forman ácido sulfuroso (SO_3H_2), ion bisulfito (SO_3H^-) y sulfito (SO_3^{2-}). La proporción de cada forma depende del pH de la disolución. A pH muy bajo (2,5-3,5), el SO_3H_2 es la forma predominante. Esta forma es la de mayor actividad antimicrobiana, lo que justifica la mayor eficacia de los sulfitos en productos ácidos; además, el bisulfito se combina con los azúcares reductores.



El gas SO_2 se vende liquidado a presión, en botellones de acero, y se aplica la cantidad deseada por burbujeo en los líquidos o por gasificación de depósitos, frutas troceadas, etc.; se disuelve bien en el agua. Los sulfitos y bisulfitos se venden en forma sólida y sus soluciones concentradas se aplican a las dosis deseadas.

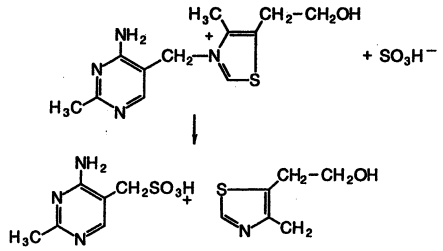
El SO_3H_2 y el SO_3H^- reaccionan con los azúcares reductores y con los demás compuestos carbonílicos, dando combinaciones bisulfíticas en las que queda retenida una parte del conservador. En la valoración analítica de sulfuroso, en alimentos, se distingue entre libre y combinado. El primero se valora directamente por una iodometría y el segundo después de liberado mediante hidrólisis ácida.

El ácido sulfuroso inhibe el crecimiento de mohos, levaduras y bacterias. Las levaduras son más resistentes que las bacterias.

El sulfuroso se usa, en pequeñas proporciones, en algunos zumos y bebidas, pues su umbral de detección está entre 40 y 100 mg/Kg; en zumos concentrados para reelaborar, por ejemplo en el concentrado de naranja para naranjadas, se aplica a 1.500 mg/Kg. Dosis análogas se usan, para una conservación temporal, en productos que finalmente han de ser sometidos a un proceso de desulfitación (ver apartado 7.4.3, página 297). En las reacciones de equilibrio que hemos visto, es evidente que el pH bajo, el calor y el vacío, favorecen la desulfitación.

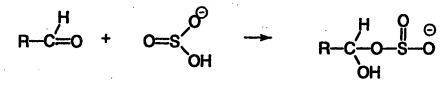
Los residuos de SO_3H_2, en bebidas, se pueden eliminar oxidándolos a SO_4^{2-}, con H_2O_2. Sin embargo, ésta puede oxidar otros componentes valiosos y su uso está expresamente prohibido en algunas legislaciones.

Un inconveniente grave del uso del SO_3H_2 es su propiedad de destruir la vitamina B_1:



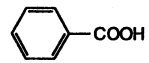
Actualmente, algunos investigadores apuntan alguna actividad mutagénica del sulfuroso y hay cierta tendencia a restringir su uso, que es muy extenso por su efectividad y facilidad de empleo.

Además de su acción antimicrobiana, el sulfuroso tiene otros efectos beneficiosos. Es un gran reductor y frena las reacciones oxidativas, enzimáticas (fenoloxidasas, lipoxidasas, etc.) y no enzimáticas, al consumir oxígeno en primer lugar. Por otra parte, se combina con los compuestos carbonílicos dando las combinaciones bisulfíticas.



Esta combinación con aldehídos, cetonas y quinonas es también la causa de inhibir el pardeamiento de Maillard, que conduce a polímeros de tipo melanoide. Por ello, los baños en bisulfito se utilizan para evitar el rápido pardeamiento que se produce, en manzanas y patatas troceadas y otros vegetales, antes de su deshidratación, o enlatado, fabricación de purés, etc.

El *ácido benzoico*. Se utiliza generalmente como sal sódica, que es soluble en agua, pero la forma activa es el ácido libre.



Por esta razón, el ácido benzoico actúa con mayor eficacia en el rango de pH comprendido entre 2,5 y 4,0, por lo que se utiliza para conservar alimentos ácidos o acidificados.

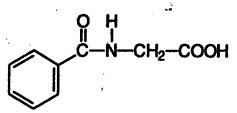
En el rango de pH de 2,3 a 2,4, basta un 0,02 a 0,03% de benzoato sódico para inhibir el desarrollo de levaduras, mientras que en el intervalo de pH de 3,5 a 4,0 se necesita entre 0,06 y 0,1%.

Es también un buen fungicida y menos bactericida. Se utiliza para bebidas refrescantes, preparados de frutas no esterilizados, encurtidos, mermeladas, etc.

La solubilidad en agua del benzoato sódico es de 50 g/100 ml a 25 °C, y el ácido libre sólo se disuelve 0,34 g/100 ml.

El benzoato sódico es poco tóxico. En el hombre, por debajo de 0,5 g por día, no produce manifestaciones tóxicas.

La DL_{50} en ratas es de 2-3 g/Kg, y se elimina por la orina, combinado con la glicina, en forma de ácido hipúrico.



Ácidos acético y propiónico. El acético se usa, como vinagre, para conservar vegetales, (cebollitas, pepinos, col, pimientos, etc.) reforzando el efecto de la fermentación láctica. En algunos productos de más baja calidad, la acidez y el poder conservante se deben, casi exclusivamente, al vinagre, y el sabor es mucho más ácido; también se usa en escabeches de pescado y de productos cárnicos. Inhibe principalmente levaduras y bacterias a la dosis de 2-3 g/l; aparte de la alta acidez del acético, el ion acetato es microbicida.

El ácido propiónico es un buen fungicida que se usa, sobre todo en panadería, en forma de propionato cálcico a dosis de 2 g/Kg de harina.

El ácido propiónico es un líquido de olor picante y algo corrosivo, por lo que la industria de alimentos utiliza el propionato sódico o el cálcico, los cuales liberan el ácido en el rango de pH adecuado de los alimentos. Tanto el ácido como las sales son solubles en agua.

Como en los demás casos, la forma más activa es la no disociada. El margen de actividad alcanza hasta pH 5-5,5.

Los propionatos son más activos frente a mohos que el benzoato sódico; pero son poco activos frente a levaduras o bacterias, excepto frente a los bacilos mesentéricos que se desarrollan en la masa de pan haciéndola mucilaginosa. Asimismo, los propionatos retrasan el enmohecimiento del queso. Hay que resaltar que el ácido propiónico es un componente normal de muchos quesos, producido en su fermentación.

Las sales sódicas y cálcicas son blancas y se comercializan en forma de polvos. La sal sódica se disuelve en agua a razón de 150 g/100 ml a 100 °C. El propionato cálcico se disuelve a razón de 55,8 g/100 ml en agua a 100 °C.

Los propionatos se metabolizan como todos los ácidos grasos y son muy poco tóxicos, considerándose como productos seguros para su uso como conservadores alimentarios. El ácido se produce, en cantidades importantes, en el rumen de los animales.

También es un buen fungicida superficial para piezas, sobre todo quesos, que se pintan o se sumergen en una disolución al 5-10%.

Ácido sórbico. Entre los ácidos alifáticos microbicidas, los alfa-beta no saturados son especialmente activos. El ácido sórbico (CH_3–CH=CH–CH=CH-COOH), que tiene un sistema de dos enlaces dobles conjugados, posee la mayor actividad.

Se usa principalmente como fungicida en bebidas, zumos, mermeladas, vinos, encurtidos, quesos, margarinas, bollería y pastelería, pero también es activo contra levaduras y bacterias. Su acción contra el Clostridium botulinum es importante, porque supone una alternativa frente a los nitritos en preparados cárnicos (apartado 10.8, página 380).

El ácido sórbico es un polvo cristalino blanco, débilmente soluble en agua (0,16 g/100 ml a 20 °C) y soluble en etanol (14,8 g/100 ml). Es sublimable y destilable en corriente de vapor. El sorbato potásico es un sólido blanco, soluble en agua.

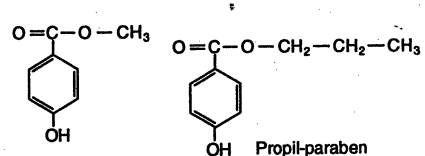
Como los demás conservadores que hemos visto, la actividad se debe principalmente a la forma no disociada, por lo que actúa mejor en medio ácido. Sin embargo, en el sórbico, el margen de actividad eficaz llega hasta pH 6-6,5.

Esto se debe a la menor disociación del sórbico respecto al benzoico (pKa del sórbico = 4,8; pKa del benzoico = 4,2). Además, el sórbico es más insípido e inodoro que el benzoico y menos tóxico (DL_{50} en ratas del sórbico = 5-6 g/Kg; del benzoico 2-3 g/Kg).

El mayor inconveniente del ácido sórbico es su inestabilidad, debido a su sistema insaturado; algunas bacterias y hongos lo degradan, inactivándolo y dando compuesto con sabores extraños.

Es metabolizado por los mamíferos como los ácidos grasos, y es un aditivo sanitariamente seguro. Se emplea a dosis de 1 a 3 g/Kg y también como fungicida superficial, sobre los alimentos o los envases, como el propionato.

b) Esteres conservadores. *Los "parabenes"* son ésteres metílicos y propílicos del ácido p-hidroxi-benzoico.



Metil-paraben Propil-paraben

Los ésteres alquílicos del ácido para-hidroxi-benzoico tienen cierta analogía con el ácido benzoico, pero son ácidos débiles por su grupo fenólico y permanecen sin disociar a pH cercanos a 7. Por ello, son efectivos conservadores a pH en que el benzoico no es eficaz. Los ésteres más utilizados son el metílico y el propílico.

Los parabens son poco solubles en agua, y tanto menos cuanto más largo es el alquilo esterificado, pero el grupo fenólico da, con NaOH, fenolatos solubles en agua.

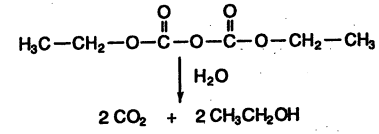
Por otra parte, la actividad antimicrobiana es mayor cuando el alcohol esterificado es más largo; por hacer compatibles ambos extremos, el propil paraben es muy usado.

Sus aplicaciones más importantes son para bebidas refrescantes, zumos, mermeladas, pastelería, encurtidos, etc., a dosis entre 0,5 y 3 g/Kg, generalmente mezclados; se emplean disueltos en etanol, isopropanol o etilenglicol y en soluciones diluidas de NaOH. Son muy activos frente a hongos y levaduras, pero poco frente a bacterias, siendo las gram-negativas las más resistentes.

Son sanitariamente seguros, siendo su toxicidad menor que las del benzoico y sórbico, y se eliminan como el ácido benzoico.

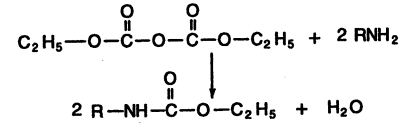
El pirocarbonato de dietilo se considera como un pasterizador químico, en frío, que no deja rastro, pero diversos inconvenientes van restringiendo su uso.

Se descompone en CO_2 y CH_3CH_2OH que son compuestos inocuos y no dan sabor.



En medio ácido, la descomposición es más lenta y el producto es más efectivo; se usa en zumos, bebidas refrescantes y bebidas alcohólicas. A pH-4-5, destruye las levaduras en 1-2 h y en 24 h se ha hidrolizado completamente; es menos activo contra bacterias y hongos. La dosis usual, en bebidas, es de 200-300 mg/l que se añaden en el momento del envasado y cerrado.

Con amoniaco y aminas reacciona, dando carbamatos de etilo que son cancerigenos.



Por eso se está desautorizando en algunos países.

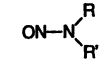
c) Nitritos y nitratos. Los nitritos producen NO y, por esta razón, se usan para mantener el color rojo de los productos cárnicos envasados (apartado 10.8, página 380). Los nitratos se usan igualmente porque se reducen a nitritos.

Pero, además, los nitratos y los nitritos tienen una actividad antibacteriana importante, sólos y en mezcla con cloruro sódico.

En las carnes curadas, destruye el Clostridium botulinum cuya activísima toxina es un peligro grave en estos productos; también se usa, en algunos casos, en carnes enlatadas cuyo pH es superior a 5.

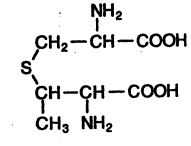
La dosis normal es de 200 mg/Kg.

Sin embargo, los nitritos son tóxicos por dos causas: la formación de metahemoglobina que, en niños, es peligrosa y la formación de nitrosoaminas



que son cancerígenas. Por estas razones se discute mucho la autorización de su empleo que se va restringiendo a los casos necesarios. En el de las carnes curadas se considera como un mal menor, porque evita el peligro del botulismo y no se conocen otros productos efectivos; en otros, es recomendable su sustitución.

d) Antibióticos. *Nisina*. El principal, y casi único, antibiótico usado como conservador de alimentos, es la nisina, un polipéptido largo de 34 aminoácidos y estructura plegada con cuatro bucles S-S. Ha sido muy estudiado y se conoce su secuencia de AA, entre los que hay uno, poco corriente: la lantionina.



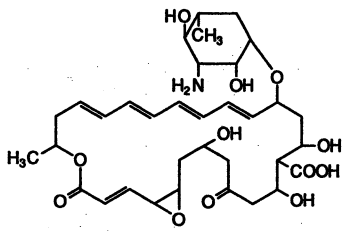
Es activo contra bacterias gram-positivas, pero no contra hongos y levaduras, y un eficaz inhibidor del Clostridium botulinum y, además, es termoestable.

Su principal empleo es en productos lácteos, quesos y leches concentradas, a 60-125 mg/Kg (200-500 UI/g).

Se encuentra frecuentemente en la leche, por la acción del Streptococcus lactis contaminante, y de éste se obtiene industrialmente, por fermentación en biorreactores y purificación de los caldos.

La nisina puede ser útil para proteger alimentos que sean alterados por bacterias gram-positivas. Puesto que no se usa en medicina no existe, en este caso, la principal dificultad para su autorización, que es la posibilidad de favorecer el desarrollo de cepas patógenas resistentes.

La *pimaricina* es menos importante; se obtiene del Streptomyces natalensis y es un macrólido de estructura compleja.



Al contrario que la nisina, la pimaricina es más activa contra hongos y levaduras y se usa, como fungicida superficial externo, en quesos y salchichas, aplicándose con pincel o por inmersión, a concentraciones del orden de 100 mg/litro.

La *clorotetraciclina* y la *oxitetraciclina*, de amplia aplicación como medicamento, se han utilizado para tratamientos superficiales de canales de pollo, por inmersión, con el fin de evitar salmonelosis y alteraciones bacterianas, pero este uso no está generalmente autorizado.

13.3.2. Antioxidantes

La oxidación de las grasas es una de las alteraciones más generales de los alimentos; incluso los que tienen poca cantidad de grasas, como por ejemplo las harinas de cereales, se enrancian; los preparados que llevan ingredientes grasos se enrancian fácilmente, sobre todo si son porosos, como los alimentos deshidratados, los productos de pastelería y bollería, etc., y en los aceites y grasas el problema es bien conocido. El aire y la luz son los agentes del enranciamiento oxidativo cuyo mecanismo hemos estudiado en el apartado 5.8.2, página 198.

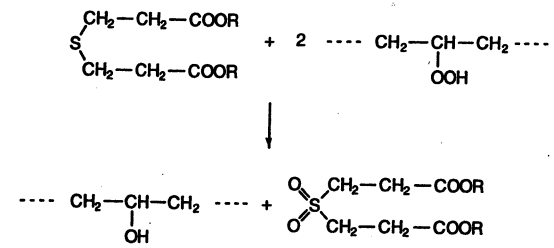
Los antioxidantes no disminuyen el grado de enranciamiento tras un tiempo largo, pero prolongan el período de inducción de las reacciones oxidativas, de modo que la alteración se aprecia al cabo de meses, en vez de días.

Los antioxidantes naturales de las grasas los estudiamos en el apartado 5.8.8, página 205 y también se usan, como aditivos, para otros alimentos enranciables.

El más importante es el alfa-tocoferol, que se obtiene del insaponificable de aceites vegetales; un concentrado de alfa-tocoferol utilizado como antioxidante, es un producto secundario de las industrias de refinación de aceites, que se prepara purificándolo del condensado que resulta de la operación de desodorización (apartado 5.7.2, página 186). En el apartado 5.8.8, página 205, vimos los antioxidantes sintéticos y en la Figura 5.26, vimos las estructuras de los más usados y de sus sinergistas.

El mecanismo de acción de los antioxidantes es por captura de radicales peróxido (apartado 5.8.8, página 205). Otros dos ejemplos se ven en la Figura 13.8.

Los compuestos tiopropiónicos consumen los peróxidos producidos en la oxidación y los reducen a alcoholes, formándose sulfonas.



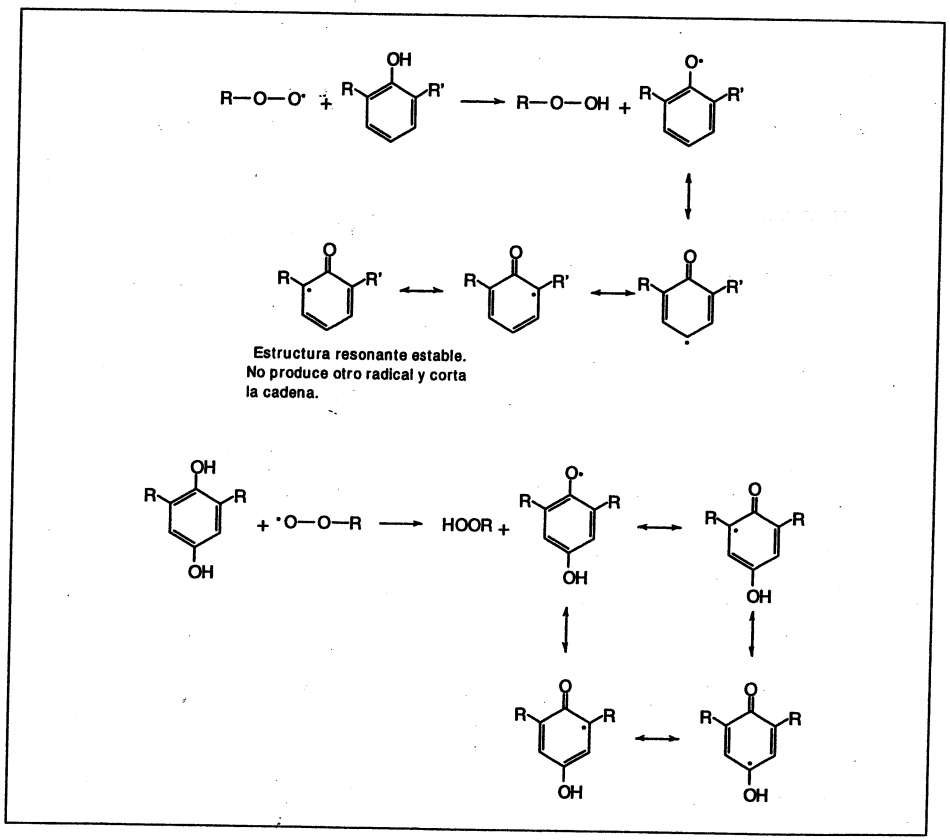


FIGURA 13.7. Mecanismo de acción de los antioxidantes.

La acción de los antioxidantes fenólicos se refuerza por secuestradores de iones metálicos (ésteres del ácido cítrico, palmitato de ascorbilo, etc.) y por reductores que actúan como barrera previa, consumiendo O_2 hasta que se agotan (SO_2, palmitato de ascorbilo, etc.).

Los antioxidantes autorizados se consideran sanitariamente seguros, pero hay un interés general en encontrar otros mejores y se buscan, sobre todo, en vegetales y en hongos; varios flavonoides muy sustituidos, con grupos fenólicos y metóxilos, son activos antioxidantes.

13.3.3. Secuestradores

Además de su aplicación como coadyuvantes de los antioxidantes, que hemos visto en el apartado anterior, varios secuestradores se usan como "quelantes" de iones (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, etc.) que son causa, en muchos casos, de alteraciones de alimentos.

Los iones de cobre y de hierro catalizan muchas reacciones, mimetizando metal-enzimas y oxidan las vitaminas C y A, favorecen el pardeamiento de los compuestos fenólicos, alteran compuestos aromáticos, forman sulfuros que precipitan o dan colores oscuros, etc.

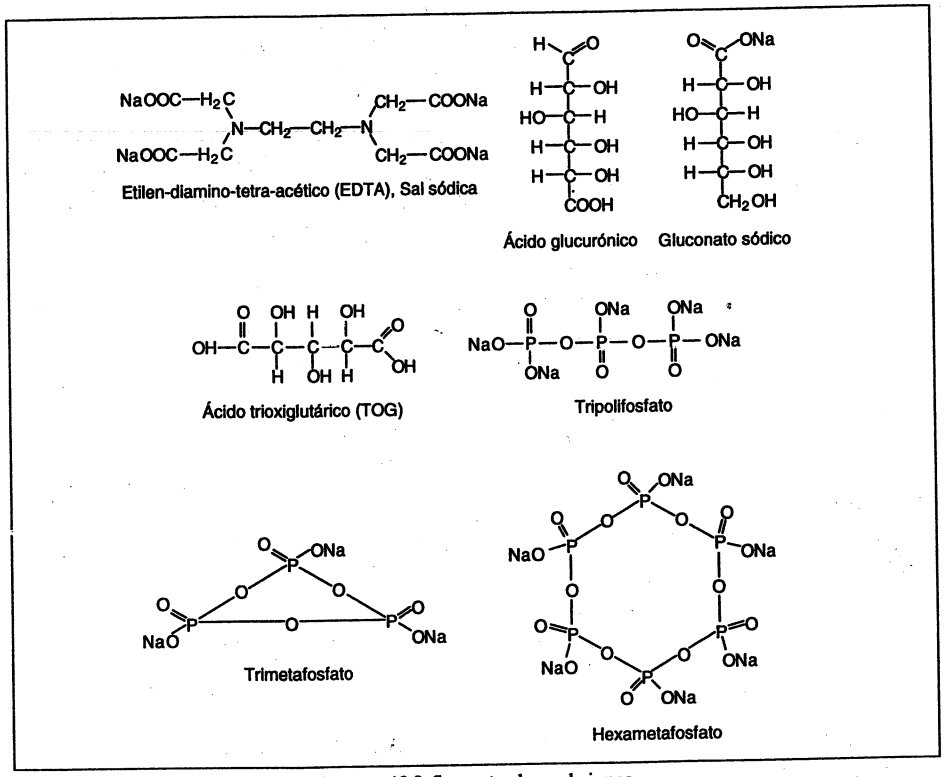


FIGURA 13.8. Secuestradores de iones.

Por otra parte, el Ca^{2+} perjudica la calidad de los vegetales y legumbres, por la formación de pectatos que los endurecen, desestabiliza algunos productos lácteos concentrados, etc. La "quelación" de todos estos iones, con secuestradores adecuados, mejora la calidad de los alimentos.

Los principales secuestradores utilizados por la industria alimentaria, son los siguientes: los ácidos cítrico y tartárico, el EDTA, los polifosfatos, los ácidos glucónico y glucurónico y el ácido trioxiglutárico (Figura 13.8).

13.4. Aditivos para mejorar o mantener la textura adecuada de los alimentos

Cada producto tiene su textura peculiar, la cual ha de producirse o mantenerse en los productos elaborados.

Unos alimentos se han de presentar viscosos, otros gelificados y otros como emulsiones ligeras o espesas; en muchos casos, deben mantener un grado de humedad y no secarse en exceso; algunos alimentos en polvo tienen tendencia a aglomerarse y formar tortas, etc.

Para todos estos problemas, la industria de alimentos dispone de aditivos, humectantes, etc., que veremos a continuación.

13.4.1. Espesantes y gelificantes (hidrocoloides)

Existe en la naturaleza un grupo de polisacaridos complejos, constituidos por hexosas, pentosas y ácidos urónicos, a veces con grupos sulfato, que tienen las propiedades de absorber mucha agua, dar soluciones viscosas con cantidades pequeñas o gelificar en condiciones adecuadas. Los más utilizados, en la industria de alimentos, son los alginatos, los carragenatos, el agar, las gomas de garrofín y de guar, la celulosa microcristalina y la carboximetilcelulosa, las pectinas y los almidones modificados.

Para conocer la estructura y las fuentes de estos compuestos, el alumno debe repasar un tratado avanzado de química de productos naturales.

Algunos de ellos producen soluciones viscosas, otros producen geles y otros dan viscosidad o gelifican según la concentración, los iones presentes y las condiciones de preparación.

Las moléculas más lineales forman geles en las condiciones que favorecen la polimerización cruzada; el caso más frecuente es la unión de cadenas por iones polivalentes (casi siempre Ca^{2+}) por medio de los grupos COOH de los ácidos poliurónicos o de los grupos-SO_4H, de los polisacáridos sulfatados; la malla molecular que se forma retiene el agua en su retículo y se forma un gel que se puede cortar, como en las jaleas, flanes o leche cuajada (apartados 3.7.1 y 6.3, páginas 114 y 237 respectivamente).

Las moléculas menos lineales o las lineales cortas, dan viscosidad que, generalmente, es proporcional a la concentración (espesantes) pero no gelifican al no formar enlaces cruzados y no adquirir la estructura reticular.

Las aplicaciones de los espesantes, como aditivos de alimentos, son muy amplias: dan consistencia y estabilidad a salsas, sopas, platos preparados, etc., evitan la formación de cristales grandes de azúcar o de hielo en los helados, y la sinéresis (expulsión del agua) en alimentos gelificados, como yogur y otros.

Los productos gelificantes se usan para postres, flanes rápidos, geles de frutas, quesos de extender, algunos tipos de caramelos, en bollería, en productos cárnicos, etc.

En el Cuadro 13.4 vemos los espesantes y gelificantes más importantes.

Para dar consistencia de jarabe, sin excesivo dulzor ni valor calórico, se utilizan polialcoholes (sorbitol, xilitol) que estudiaremos como humectantes.

13.4.2. Emulgentes

Para producir emulsiones estables, la industria alimentaria utiliza diversos emulgentes au-

CUADRO 13.4. Principales espesantes y gelificantes para alimentos.

Aditivo	Fuentes mayoritarias	Monómeros	Propiedades	Observaciones
Alginatos	Algas feoficeas (pardas)	Gulurónico manurónico	Espesantes gelificantes	(1)
Alginatos de propilenglicol	Algínico+óxido de propileno	—	Gran poder gelificante	
Carragenatos	Algas rodoficeas (rojas; Chondrus sp. y otras)	Galactosa-anhidrogalactosa con $-OSO_3H$	Espesantes Gelificantes	(2)
Agar	Algas rodoficeas (rojas; Gracillaria sp., Gelidium sp. y otras)	Idem	Gran poder Gelificante	(3)
Gomas de garrofín y de guar	Semillas de algarroba (Ceratonia silicua) y de guar (Cyamonsis tetragonoloba)	Manosa, con cadenas laterales de galactosa	Espesantes	
Celulosa microcristalina	Hidrólisis parcial de la celulosa	Celobiosa	Absorbe agua Espesante	(4)
Carboximetil-celulosa	Celulosa+NaOH+ $ClCH_2COONa$		Espesante	
Almidón y almidones modificados	Ap. 3.7.3. página 116	Maltosa	Espesante Gelificante	
Pectinas	Ap. 6.3. página 237	Ácido galacturónico (Éster metílico)	Gelificante	
Gelatina	Ap. 10.5. página 374	Aminoácidos (colágeno)	Gelificante	

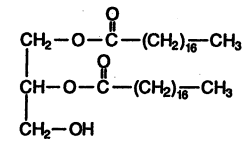
(1) Las sales sódicas de los alginatos dan soluciones fluidas; la adición de pequeñas cantidades de Ca^{2+} aumenta la viscosidad y en presencia de secuestradores la viscosidad es baja.
Con proporciones mayores de Ca^{2+} gelifican.
Con alginato sódico y sales de calcio se puede formar un filme comestible para recubrir alimentos.
(2) Separable en varios tipos con distinto poder de gelación.
(3) A concentración de 0,5 g/l ya forma geles estables y al 2% los geles pueden calentarse hasta 80 °C sin fundir.
(4) La celulosa natural fibrosa tiene zonas cristalinas y zonas amorfas; estas se hidrolizan con mayor facilidad y, de este modo, puede obtenerse la parte microcristalina de PM 25.000-40.000 D que no es fibrosa y tiene gran capacidad de absorción de agua.

torizados que se consideran sanitariamente seguros; unos son naturales como las lecitinas o los monogliceridos, otros son sintéticos como los obtenidos de sorbitol y óxido de etileno.

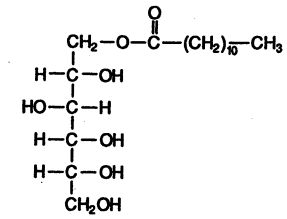
Para refrescar las ideas sobre emulsiones, emulgentes y tensoactividad, el alumno debe repasar un tratado avanzado de Química Orgánica.

La industria de alimentos prepara emulsiones de aceite y agua (o/w) como las mayonesas, o de agua en aceite (w/o) como las margarinas (apartado 5.11.6, página 224). Además, los emulgentes estabilizan otros muchos alimentos que contienen grasas (salsas, helados, batidos, espumas, etc.) y también actúan como ligantes en alimentos sólidos como chocolates, productos de bollería y pastelería, etc.

Una característica fundamental para la adecuada aplicación de los emulgentes, es el "balance hidrofílico/lipofílico (H/L o HLB) que es el "peso" relativo, en la molécula, de los grupos hidrófilos y lipófilos. Por ejemplo, en el distearilglicérido el balance es muy favorable para la parte lipófila (H/L bajo) mientras que en el monolauril sorbitol la parte hidrófila es mayor (H/L más alto).



Diestearilglicérido

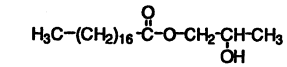
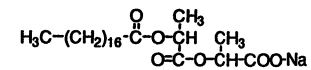


Monolauril-sorbitol

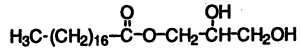
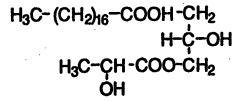
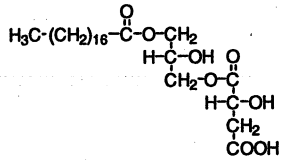
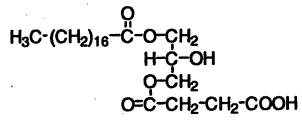
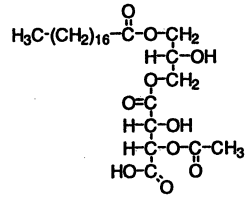
El cociente H/L se determina, por cálculos teóricos, sobre medidas fisicoquímicas de polaridad; de un modo aproximado se puede estimar por la movilidad cromatográfica en silicagel, con eluyentes de polaridad creciente; también comparativamente, según la proporción, en el peso molecular, de los grupos polares y no polares. En el Cuadro 13.5 vemos los valores H/L de los emulgentes más usados en alimentos.

Los valores altos H/L significan mayor solubilidad en el agua y aptitud para las emulsiones o/w; los valores bajos significan mayor solubilidad en el aceite y aptitud para las emulsiones w/o. Pero estos valores sólo deben considerarse como indicativos y, en cada problema, la mejor proporción se obtiene tras cuidadosas experien-

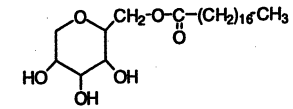
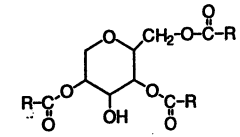
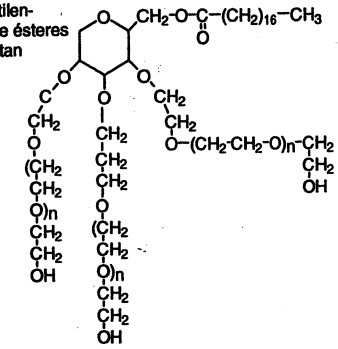
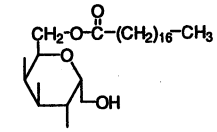
CUADRO 13.5. Emulgentes alimentarios. Los ésteres están formulados con ácido esteárico, pero pueden ser con oleico, láurico u otros.

	H/L*	Observaciones
Ésteres sencillos		
 Estearato de propilenglicol	3-4	
 Estearil-dilactato sódico	8-9	

CUADRO 13.5. (Continuación).

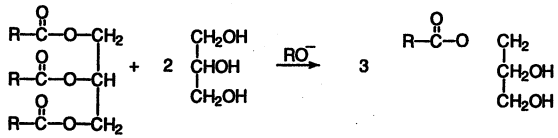
		H/L*	Observaciones
Monoglicéridos		3-4	1
	Estearil- monoglicérido		
Diglicéridos mixtos (y sus sales)		4-5	2
	Estearil- lactoilglicérido		
		6-7	
	Estearil- maloilglicérido		
		5-6	
	Estearil- succinilglicérido		
		8-9	
	Estearil- acetiltartaril-glicérido		

CUADRO 13.5. (Continuación).

		H/L*	Observaciones
Ésteres de sorbitan (o de xilitan)			
	Monoestearil-sorbitan	2-5	3
			
	Triestearato de sorbitan, etc.		
Polioxietilen-éteres de ésteres de sorbitan		12-15	4
Ésteres de azúcares (sacarosa, etc.)		8-13	
	Monoestearil- lactosa, etc.		
Fosfátidos (lecitinas)	Apartado 5.7-2 página 186		5
Proteínas de la leche	Apartado 9.7-7 página 359		

* Valores medios aproximados.

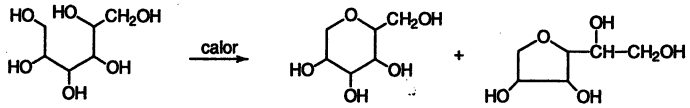
(1) Se obtienen por transesterificación de triglicéridos y glicerina con alcoholatos como catalizadores.



Resulta una mezcla de isómeros de monoglicéridos, que puede purificarse por destilación molecular (vacío de 0,1 mm. de Hg).

(2) La incorporación de hidroxiácidos a los monogliceridos aumenta la hidrofilia. Las posibilidades de síntesis por esterificación mixta son grandes y el mercado ofrece una gama extensa de estos productos.

(3) Se obtienen por esterificación del sorbitol con ácidos grasos a temperaturas altas (> 200 °C) a las cuales el sorbitol se deshidrata dando anhidridos hexagonales y pentagonales o sorbitanes. Lo mismo sucede con la esterificación del xilitol.



(4) Se obtiene por reacción de los ésteres anteriores con óxido de etileno. Cuanto más largas son las cadenas de $(CH_2–CH_2–O)$, mayor es la hidrofilia.

(5) La más usada es la lecitina de soja, procedente de su refinación (desgomado) que es una mezcla de lecitina (predominante) con otros fosfolípidos (apartado 5.7.2, página 186).

cias de laboratorios y, en general, se consigue con mezclas de los emulgentes disponibles. Las buenas emulsiones se caracterizan porque no separan "crema" en reposo y por su estabilidad con frío y con calor.

Los hidrocoloides espesantes, que hemos visto en el apartado anterior, son muy buenos auxiliares de los emulgentes y contribuyen, en muchos preparados, a la estabilidad y consistencia de la emulsión.

En el Cuadro 13.5 vemos los principales emulgentes de alimentos y algunas de sus propiedades.

13.4.3. Humectantes

Los polialcoholes, por su gran capacidad de formar enlaces de H con agua, son higroscópicos y retienen fuertemente la humedad. Así, una disolución de glicerina está en equilibrio con una baja humedad relativa en el aire, mientras que una disolución salina se secaría en las mismas condiciones. Por eso, los polioles se usan como estabilizadores de la humedad de los alimentos.

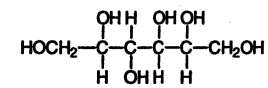
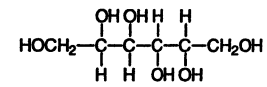
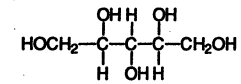
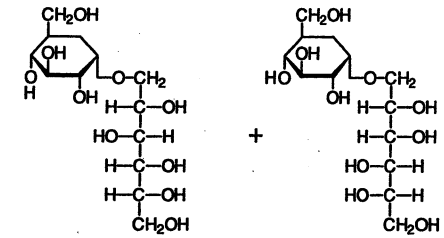
Las aplicaciones de los humectantes, en la industria alimentaria, son varias: evitar la desecación manteniendo un grado conveniente de humedad; disminuir la actividad del agua (agua libre), por su retención sobre los grupos polares, mejorando así la inhibición de la proliferación bacteriana, sobre todo en los alimentos semideshidratados o de humedad media (15-30% de agua); mejorar y estabilizar la textura; evitar la formación de cristales grandes de azúcar en caramelos y confitería, etc.

El polialcohol más usado para alimentos es el sorbitol que principalmente se ofrece como jarabe al 70%.

En el Cuadro 13.6 vemos los más importantes.

Los polialcoholes son dulces y no aumentan la glucemia, por lo que se usan en alimentos de régimen para diabéticos y, además, no producen caries.

CUADRO 13.6. Principales humectantes para alimentos.

		Poder higroscópico	Poder edulcorante *	Observaciones **
Sorbitol		Fuerte	0,5	(1)
Manitol		Débil	0,5	(2)
Xilitol		Fuerte	0,8	(3)
Isomalt (Mezcla de isómeros) No confundir con el isomaltol (Fig. 13.4)	 Glucósido de sorbitol + Glucósido de manitol	Débil	0,5	(4)

* Respecto a la sacarosa=1

** Otros polialcoholes menos usados son el propinlenglicol y la glicerina

(1) Se obtiene por hidrogenación catalítica de la glucosa

(2) Se obtiene por hidrogenación catalítica de la manosa o de la fructosa, que da una mezcla equimolecular de sorbitol y de manitol

(3) Se obtiene por hidrogenación catalítica de la xilosa, a su vez obtenida por hidrólisis suave de residuos agrícolas ricos en pentosanas (apartado 3.5.3, página 103).

(4) Se obtiene de la sacarosa que se isomeriza a glucosa-1-6 fructosa por una isomerasa específica; luego, la hidrogenación catalítica de la mezcla de isómeros produce isomalt.

Su valor energético metabólico varía de unos a otros; el sorbitol se metaboliza íntegramente, tras su oxidación a fructosa en el hígado; el manitol se excreta en su mayor parte y el resto se metaboliza vía fructosa, como el sorbitol; el xilitol se oxida a xilulosa y se metaboliza según el ciclo pentosa-fosfato; el isomalt se hidroliza muy lentamente y se excreta más del 50%. Así pues, el valor de estos polialcoholes, para alimentos de bajo valor calórico, es variable.

En el apartado 13.4.1, página 433 vimos la aplicación de los polialcoholes para dar viscosidad a jarabes y, en el apartado 13.2.1, página 412, como edulcorantes.

13.4.4. Antiaglomerantes

Algunos alimentos en polvo tienen tendencia a aglomerarse, formando terrones o tortas que desmerecen su aspecto y perturban las

operaciones industriales o culinarias. La sal de cocina, alimentos deshidratados en polvo, mezclas pulverizadas (especias, salsas, etc.) tienen tendencia a aglomerarse.

La aglomeración (caking) se produce por la adherencia entre partículas, como consecuencia de emigraciones, a la superficie, de agua y solubles, y formación de cristales superficiales que las ligan unas con otras.

Para evitar la formación de estas tortas o gránulos se utilizan productos que absorben la humedad superficial de las partículas o les comunican repelencia al agua, evitando con ello la adherencia de unas partículas con otras. Los más importantes antiaglomerantes usados en alimento se dan en el Cuadro 13.7.

CUADRO 13.7. Antiaglomerantes utilizados en alimentos.

Silicato cálcico
Silicato de aluminio
Silicato alumínico sódico
Silicato magnésico
Fosfato tricálcico
Estearato cálcico
Estearato magnésico

Los silicatos actúan absorbiendo el agua y evitando la cristalización; por ejemplo, el silicato magnésico absorbe más del doble de su peso de agua sin perder su fluidez y se utiliza en proporción de 2 a 5% del peso del alimento. Los estearatos de calcio y de magnesio revisten a las partículas de una capa hidrófoba que impide la aglomeración. Se usan en proporción de 1-2%.

13.4.5. Sales que mejoran la textura de alimentos procesados

Algunas frutas y hortalizas quedan excesivamente blandas después de su enlatado y esterilización o de la congelación-descongelación; esto sucede, por ejemplo, con albaricoques o melocotones en almíbar si la fruta se recolecta madura, con el tomate en conserva, etc. También se ablandan algunos encurtidos, después de la fermentación.

Estos defectos se deben a la degradación de las pectinas que, en su forma natural, mantienen las células vegetales cementadas y los tejidos firmes.

Esta buena textura se puede mantener añadiendo sales de cationes polivalentes, al líquido de gobierno de las conservas, o sumergiendo las piezas a enlatar o a congelar en disoluciones de los mismos; la sal generalmente utilizado es el cloruro cálcico, a concentraciones de 0,25-0,5%. El endurecimiento de los tejidos se debe a la formación de puentes de Ca^{2+} que unen cadenas de pectina desmetoxilada, formando una red tridimensional firme entre células, de modo parecido a la gelificación del zumo de naranja (apartado 6.3.3, página 240).

Otras sales que se usan son: el lactato cálcico, el fosfato ácido, $[(PO_4H_2)_2Ca]$ y, más raramente, sales de aluminio.

Varios polifosfatos (apartado 13.3.3, página 432) se usan para mejorar la textura. Además de sus propiedades secuestradoras, se unen a las proteínas aumentando su capacidad de retención de agua.

El tripolifosfato, el hexametafosfato y otros polifosfatos más polimerizados (n = 10 – 12) se usan para mejorar la retención de agua en los preparados cárnicos cocidos (jamón, salchichas, etc.) en proporción del orden de 5 g/Kg También en derivados de pescado, sobre todo en gelificados, mejoran la textura.

Además, por su poder secuestrador de Ca^{2+}, tienen otras aplicaciones, como ablandar la piel de las legumbres (evitan la formación de pectato cálcico), impedir la coagulación de la leche condensada, aumentar la cremosidad de quesos, etc., y permiten resolver muchos problemas que aparecen en la práctica industrial

13.4.6. Mejorantes de la estructura del pan

En el apartado 3.4.5, página 85, hemos visto que hay harinas de trigo de distinta fuerza; la fuerza depende de la mayor o menor reticulación de las glutelinas por formación de enlaces S-S intercatenarios, y se manifiesta por la buena retención de las burbujas de CO_2 en la fermentación y por el volumen y la textura esponjosa del pan.

Las harinas flojas dan masas blandas, que no "suben" y panes pesados de poco volumen; las demasiado fuertes tampoco "crecen" porque la presión del CO_2 no es suficiente para expander las burbujas y, además, consumen más energía en el amasado.

El mantener unas características constantes en la fuerza de la masa es importante, sobre todo en las grandes panificadoras, para mantener una calidad constante en procesos normalizados de producción continua. Para esto se utilizan aditivos oxidantes o reductores que modifican la proporción de enlaces S-S en las glutelinas.

Los principales aditivos que se utilizan para mejorar la fuerza de las harinas son: el ácido ascórbico, (o el dehidroascórbico), el bromato potásico, la harina de soja (por sus lipoxidasas) y el persulfato amónico. Todos ellos actúan por oxidación de los grupos SH, directamente o a través de la oxidación del glutatión; su empleo está regulado por las legislaciones y no todos están tolerados (Figura 13.9).

Cuando se usa el ácido ascórbico (aproximadamente 2 g/Kg) se debe hacer un amasado enérgico para incorporar aire y formar dehidroascórbico.

Lo mismo sucede con la harina de soja (aproximadamente 1%), cuya acción oxidante se debe a las lipoxidasas que utilizan el O_2 del aire y que, al mismo tiempo, blanquean la masa por oxidación de los carotenoides.

El bromato, después del amasado y la cocción, desaparece dejando un pequeño residuo de bromuro (del orden de 10 mg/Kg).

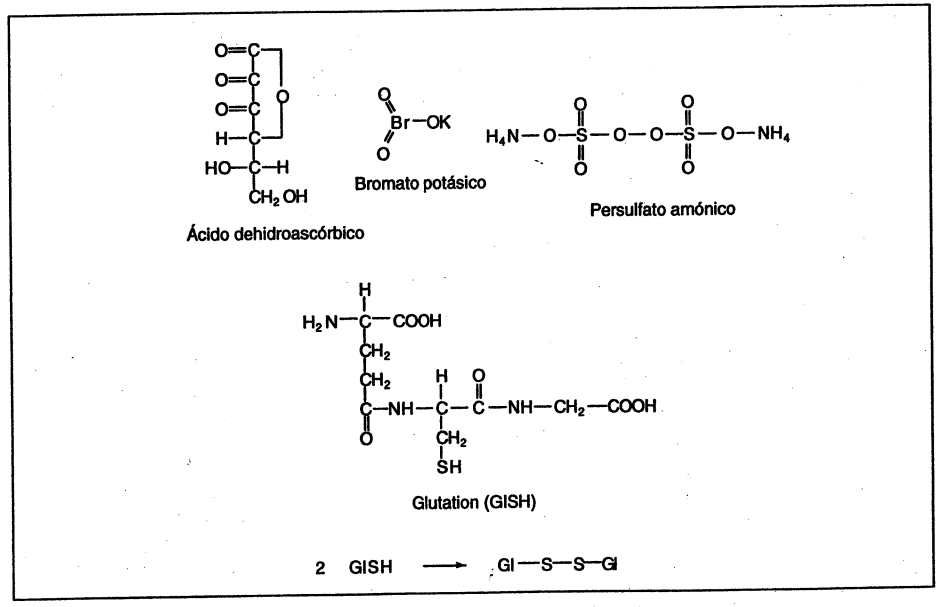


FIGURA 13.9. Mejorantes de la estructura del pan.

El persulfato amónico está más restringido; irrita la piel y las mucosas pero, tras el proceso de panificación, se convierte en sulfato amonico inocuo. También algunas sales amónicas (sulfato o fosfato) se añaden a la masa, en algunos casos, para favorecer el crecimiento de la levadura.

La azodicarbonamida también se ha usado para aumentar la fuerza (apartado 3.4.7, página 92).

Para las harinas demasiado fuertes se suele añadir cisteína y, en algunos casos, proteasas que hidrolizan parcialmente las proteínas del gluten.

Algunos gases oxidantes que se usan para blanquear harina, (apartado 13.2.5, página 425) (ClO_2, ClNO y NO_2) también actúan aumentando la fuerza de aquellas.

13.5. Productos auxiliares para algunos procesos de elaboración de alimentos

13.5.1. Enzimas

En muchos procesos de elaboración de alimentos se producen reacciones enzimáticas, favorables o desfavorables, por las enzimas naturales existentes en las materias primas. Por ejemplo, el pardeamiento enzimático es una reacción desfavorable producida por las fenoloxidasas naturales, que deben inactivarse (apartado 8.4.1, página 336); en cambio, las amilasas naturales de la cebada producen la maltosa necesaria para la fermentación de la cerveza.

Pero, en muchos casos, la elaboración de alimentos se favorece por actividades enzimáticas que no existen o son insuficientes en los materiales elaborados; en estos casos, un buen número de enzimas se utilizan como aditivos, y la industria biotecnológica ha puesto a disposición de las fábricas de alimentos una serie de preparados enzimáticos adaptados a sus necesidades específicas. Hay pocas empresas fabricantes de preparados enzimáticos, pero ofrecen un catálogo amplio para un gran número de aplicaciones concretas, con enzimas obtenidas de vegetales, animales o microorganismos (bacterias y hongos, muchas veces mutantes seleccionados o recombinantes) con propiedades peculiares; por ejemplo, resistencia a temperaturas relativamente altas, especificidad más amplia o más estricta para sustratos, etc.

La mayor parte de las enzimas comerciales son de origen microbiano; las cepas productoras se cultivan en grandes biorreactores, sobre caldos baratos con los nutrientes necesarios. En la mayor parte de los casos, los microorganismos vierten las enzimas al caldo, de donde se purifican; cuando quedan en la masa microbiana crecida, deben extraerse y purificarse.

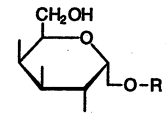
La purificación de las enzimas se hace por precipitación fraccionada con concentraciones crecientes de sulfato amónico, recogiendo, en cada caso, la fracción activa. Otras fases de la purificación pueden ser: el refraccionamiento de la fracción activa, mediante precipitación con concentraciones crecientes de alcohol o acetona; la cromatografía sobre columnas de fosfato cálcico, cromatografía con gel-filtración (tamices moleculares) o HPLC preparativa de tamaño industrial.

Aún con tal profusión de métodos, la purificación de las enzimas industriales no es exhaustiva, los productos comerciales son impuros; para su aceptación, las exigencias fundamentales son: buena actividad, economía y ausencia de compuestos o actividades indeseables.

Para ofrecer una actividad constante, las preparaciones enzimáticas se normalizan, por dilución con un relleno, para una cifra determinada de unidades convencionales de actividad.

En los diferentes capítulos, hemos visto aplicaciones diversas de enzimas, en tecnología de alimentos, que resumimos ahora brevemente, con los ejemplos más importantes de sus aplicaciones y como ideas básicas para resolver problemas industriales análogos.

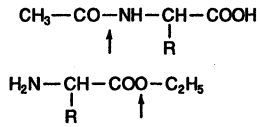
A. Hidrolasas.
1. Carbohidrasas.
1.a) Alfa y beta-amilasas.
Hidrolizan el almidón (apartado 3.4.5, página 85) produciendo maltosa y dextrinas.
1.b) Glucoamilasas.
Hidrolizan el almidón dando glucosa.
1.a) y 1.b) se utilizan: en panadería, para aumentar el sustrato de maltosa y glucosa para la fermentación de la masa; en cervecería, para el mismo fin, en la malta (apartado 3.8.1, página 125). Para fabricar jarabes de glucosa, partiendo de almidón (apartado 3.7.4, página 123).
1.c) Enzimas pectolíticas: mezclas de pectinesterasas, poligalacturonasas y pectinliasas (apartado 6.3.2, página 239).
Degradan las pectinas a ácido galacturónico o poligalacturónicos cortos.
Se utilizan: para facilitar la filtración de zumos turbios. Para aumentar el rendimiento en zumos durante el prensado de manzanas, uva, etc.
1.d) Alfa-galactosidasa.
Hidroliza los enlaces alfa-galactosido



en polisacáridos.
Se utiliza: para aumentar el rendimiento de la cristalización en las fábricas de sacarosa; la presencia de rafinosa (Figura 3.3.2c.) dificulta la cristalización, y la hidrolisis de la unidad de galactosa evita el impedimento.
Para escindir la estaquiosa (Figura 3.3.2c.) y evitar la flatulencia que produce este oligosacárido de las legumbres.
1.e) Beta-galactosidasa (lactasa).
Hidroliza el enlace beta-galactósido de la lactosa (apartado 9.2, página 345).
Se utiliza: para evitar la cristalización de la lactosa en los productos concentrados de leche.
Para suprimir la lactosa, en productos lácteos, para grupos raciales intolerantes a este disacárido (apartado 9.2, página 345).
Para fabricar jarabes más dulces, que son mezclas de galactosa y glucosa.
1.f) Invertasa.
Hidroliza la sacarosa, dando glucosa más fructosa (mezcla más dulce).
Se utiliza: para aumentar el poder edulcorante de jarabes de sacarosa.
1.g) Naringinasa.
Hidroliza el anlace glicosídico de la naringina (apartado 6.6.1, página 256).
Se utiliza: para disminuir el amargor de los zumos de pomelo debido a la narangina (la naringenina no es amarga).
1.h) Dextranasas.
Hidrolizan los dextranos (polímeros de glucosa en 1-6, que se forman en soluciones de sacarosa por bacterias contaminantes).
Se utilizan: para disminuir la viscosidad de soluciones concentradas de sacarosa, en partidas alteradas, para favorecer la cristalización.
1.i) Hemicelulasas.
Hidrolizan las hemicelulosas.
Se utilizan: para disminuir la viscosidad producida por hemicelulosas, en zumos concentrados y en la cerveza.
1.j) Celulasas.
Hidrolizan parcialmente la celulosa.
Se utilizan: para clarificar zumos.
Para ablandar vegetales.
2.- Esterasas. Hidrolizan enlaces éster.

2.a) Lipasas.
Hidrolizan enlaces éster de glicéridos.
Se utilizan: para aumentar el aroma de algunos quesos (formación de ácidos grasos cortos).

2.b) Diversas L-acilasas.
Hidrolizan enlaces éster o amida, específicos de L-aminoácidos.



Se utilizan: para preparar L-aminoácidos, usados como nutrientes para reforzar alimentos, a partir de racémicos obtenidos por síntesis.

3. Proteasas.
Hidrolizan proteínas dando péptidos y aminoácidos.

3.a) Renina.
Coagula la caseína de la leche (apartado 9.7.6, página 357).
Se utiliza: para la fabricación de quesos.

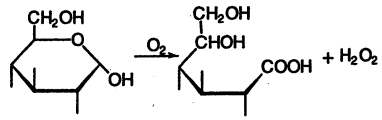
3.b) Papaína, Ficina, Bromelina.
Hidrolizan diversas proteínas, incluido el colágeno. Son proteasas vegetales de las hojas de papaya, ficus y piña.
Se utilizan: para ablandar carnes (apartado 10.7.3, página 379).

3.c) Diversas proteasas microbianas.
Hidrolizan diversas proteínas.
Se utilizan: para disminuir la fuerza de harinas en panificación.
Para coagular caseínas en fábricas de quesos.
Para evitar el enturbiamiento de la cerveza por el frío, cuando han quedado proteínas residuales, poco solubles en alcohol de baja concentración.
Para fabricar hidrolizados de proteínas de pescado o vegetales, utilizados como sabores, salsas, aminoácidos nutrientes, etc.

4. Mezclas de hidrolasas.
Mezclas de hidrolasas (proteasas, hemicelulasas, celulasas y pectinasas) preparadas "a la medida"; Se utilizan: para hidrolizar los cementos que unen las pieles con el cuerpo y facilitar el pelado en frutos, mariscos, etc.

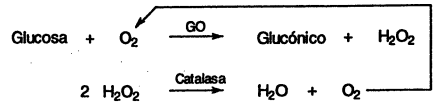
B. Oxido-reductasas.

1.a) Glucosaoxidasa.
Oxida la glucosa a ácido glucónico.



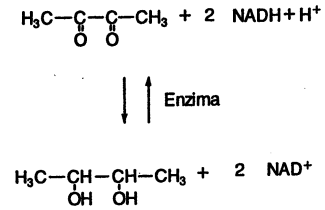
Se utiliza: para eliminar restos de glucosa en alimentos y evitar pardeamientos y otras alteraciones (p. ej., en huevo deshidratado) (apartado 12.4, página 406).

1.b) Mezclas de glucosa oxidasa+catalasa.
Oxida la glucosa y descompone el H_2O_2 formado.
Se utiliza: para eliminar restos de O_2 en atmósferas de envases y eliminar oxidaciones indeseables (por ejemplo en alimentos deshidratados).



1.c) Lipoxidasas.
Oxidan ácidos grasos insaturados formando peróxidos.
Se utilizan: para blanquear y aumentar la fuerza de las harinas de panificación (apartado 13.4.6, página 440).

1.d) Diacetilreductasa.
Reduce el diacetilo.



Se utiliza: para eliminar, en la cerveza, el sabor extraño del diacetilo.

C. Isomerasas.

1.a) Glucosa-fructosa isomerasa.
Isomeriza glucosa a fructosa.
Se utiliza: para obtener jarabes más dulces, a partir de los de glucosa, por su transformación en una mezcla de glucosa y fructosa.

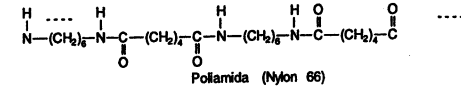
De las enzimas descritas, las de mayor consumo son las alfa y beta-amilasas y las proteasas, luego los cuajos y las enzimas pectolíticas, luego la glucosa-oxidasa, la invertasa y la glucosa-isomerasa; las otras tienen menos importancia industrial.

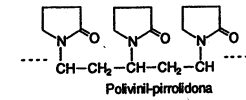
13.5.2. Clarificantes

Hemos visto que algunas enzimas se utilizan para prevenir enturbiamientos o para facilitar la filtración de zumos y otros alimentos líquidos. Otros productos utilizados para el mismo fin, son los clarificantes, que actúan adsorbiendo coloides y haciéndolos flocular y sedimentar.

Los componentes que son causa de turbiedad, en zumos, vinos y cervezas, son principalmente polisacáridos, taninos (polímeros de polifenoles, formados por oxidación y polimerización) y proteínas. La eliminación de los polisacáridos se suele hacer con enzimas (apartado 13.5.1, página 442) y la de los tanoides y proteínas con clarificantes floculantes.

Para eliminar o prevenir la turbiedad por taninos se utilizan suspensiones de gelatina, o de polímeros básicos sintéticos (poliamidas o polivinilpirrolidona); todos ellos actúan fijando grupos fenólicos sobre los grupos básicos de la gelatina o de los polímeros.





Las cantidades de gelatina deben calcularse de acuerdo con la concentración de taninos a eliminar y, en algunos casos, se añade exceso de gelatina y taninos adicionales (cantidades menores del 0,3 por mil) para formar un precipitado que arrastra a otros coloides.

Los polímeros sintéticos son insolubles y se utilizan en polvo fino, cuyas partículas absorben agua y se activan. La capa de taninos que absorben, también fija proteínas, de modo que se recubren de un complejo tanino-proteína.

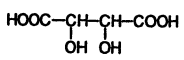
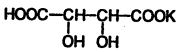
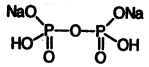
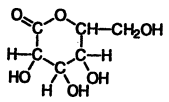
Para eliminar o prevenir los enturbiamientos por proteínas, además de las proteasas ya vistas, se utilizan silicatos de aluminio y sodio, montmorillonitas y, principalmente, la bentonita.

La bentonita es una arcilla muy porosa, con mucha superficie de adsorción y con cargas negativas que fijan las proteínas. Como sucede con los polímeros básicos, las proteínas adsorbidas fijan también taninos.

13.5.3. "Levaduras químicas" (Backing powders) o gasificantes de masa (leavening agents)

Son productos para producir CO_2 en las masas para pastelería y bollería, de modo que pro-

CUADRO 13.8. Componentes ácidos para "levaduras químicas".

Ácidos		
Tartárico		Muy soluble en agua
Adípico	$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	Poco soluble en agua
Succínico	$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	Poco utilizado
Sales ácidas		
Tartrato monopotásico		
Fosfato monocálcico	$(PO_4H_2)_2Ca \cdot 2H_2O$	
Fosfato bicálcico	$PO_4HCa \cdot H_2O$	
Pirofosfatodisódico		
Fosfatos ácidos de Al y Na	$(PO_4)_8Al_2Na_3H_{15}$ $(PO_4)_8Al_3NaH_{14}$	
Sulfato de Al y Na	$(SO_4)_4Al_2Na_2$	
Glucono-d-lactona		

duzcan una textura esponjosa, en el producto cocido, sin intervención de levadura (ver apartado 3.4.5, página 85).

Las levaduras químicas son mezclas de bicarbonato sódico con un ácido sólido; en contacto con el agua, durante el amasado y durante el horneado, se produce el desprendimiento de CO_2.

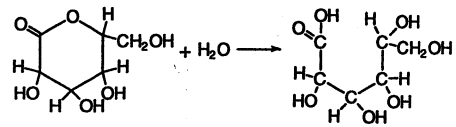
$$XH+CO_3HNa \rightarrow XNa+CO_2+H_2O$$

La liberación del CO_2 ha de acomodarse a las necesidades del producto horneado: deberá ser rápida para los de cocción corta y lenta para los de cocción larga o para los que se almacenan en refrigeración antes de cocerlos. Si la liberación de CO_2 es prematura, el volumen de la masa aumenta al principio pero se reduce durante la cocción; si es demasiado lenta, queda ácido y bicarbonato sin reaccionar, dejando sabores extraños.

La velocidad de emisión de CO_2 depende del ácido utilizado; con ácidos muy solubles en agua, la reacción se produce muy pronto; con sales hidrolizables o con precursores de ácidos, la reacción es más lenta y aumenta con la temperatura de cocción.

Los componentes ácidos más utilizados se ven en el Cuadro 13.8.

Las sales ácidas hidratadas son más rápidas que las anhidras, y las hidrolizables, como las de aluminio, todavía son más lentas; los pirofosfatos se escinden en el horno, hidrolizándose a dos de fosfato, aumentando la acidez con efecto retardado. Lo mismo sucede con la gluconolactona que libera lentamente, ácido glucónico.



Para retrasar su solubilidad, las partículas de sales ácidas se recubren con fosfato bicálcico y para protegerlas de la humedad se suelen mezclar con almidón. Además, para adaptar la emisión de CO_2 a las diferentes necesidades de amasado y cocción, se utilizan mezclas de diferentes productos ácidos con bicarbonato.

13.5.4. Otros productos auxiliares

La industria de alimentos utiliza gases para varios fines.

El N_2 y el CO_2, para eliminar el aire del espacio gaseoso, en los alimentos envasados, y evitar oxidaciones.

Mezclas de CO_2, O_2 y N_2, en proporciones estudiadas, para las atmósferas de vegetales envasados en fresco, con el fin de retrasar la senescencia.

Mezclas con CO, para los filetes de carne envasados en fresco, para mejorar el color.

CO_2 para la carbonatación de bebidas.

SO_2 para esterilizar depósitos o sulfitar alimentos.

N_2, CO_2, N_2O y los nuevos compuestos fluorados autorizados, como propelentes para salsas, nata, merengue, etc., envasados a presión (octofluorciclobutano, etc.).

Para evitar la formación de espuma que producen algunos zumos en los concentradores, se utilizan aceites de silicona que forman una capa monomolecular que, por su repelencia al agua, rompe las burbujas.

RESUMEN

1. En la industria de alimentos, se utilizan muchos productos para mejorar las propiedades o facilitar los procesos de fabricación; estos productos se llaman aditivos. Unos son naturales y otros se obtienen por síntesis química.

2. Un grupo de aditivos se usan para mejorar las propiedades organolépticas (sabor, aroma, color, textura, etc.) de los alimentos: son edulcorantes, aromatizantes, saborizantes, colorantes, blanqueadores, etc.

3. Otros sirven para mejorar la estabilidad microbiológica de los alimentos y evitar su deterioro; son los conservadores. Los antioxidantes y secuestradores inhiben reacciones químicas perjudiciales.

4. Otros aditivos sirven para obtener una textura o consistencia deseable; son los espesantes, gelificantes, emulgentes, humectantes, polifosfatos y otras sales, etc.
5. Finalmente en los procesos de elaboración se utilizan enzimas añadidas, clarificantes, levaduras químicas, etc.
6. En este capítulo hemos estudiado, las propiedades de todos estos productos, sus aplicaciones específicas y las reacciones en que están implicados y también los mecanismos químicos o bioquímicos de su acción.
7. En el uso de los aditivos hay siempre restricciones tóxico-legales, más o menos estrictas, que hay que tener en cuenta para su aplicación, en los distintos tipos de alimentos, según las reglamentaciones vigentes.

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

ALGUNAS PUBLICACIONES COMPLEMENTARIAS

L. Stryer: Bioquímica. Ed. Reverté, 1995.
E. Primo Yúfera: Química Orgánica Fundamental y Aplicada. Tomo I.- Las funciones orgánicas. Tomo II.- Productos naturales. Ed. Reverté, 1994-1995.
M. C. Linder: Nutrición. Ediciones Univ. Navarra, 1988.
M. Rechcigl Jr.: Man, Food and Nutrition. CRC-Press, 1973.
M. Rechcigl Jr.: Handbook of Nutritive Value of Processed Food. I. Human Foods. CRC-Press, 1982.
H. D. Belitz - W. Grosch: Food Chemistry. Springer-Verlag, 1990.
O. R. Fennema: Química de los Alimentos. Acribia, 1993.
J. Mc Cance & Widdowson: The Composition of Foods. The Royal Society of Chemistry, 1992.
J. Davies & J. Dickerson: Nutrient Content of Food Portions. The Royal Society of Chemistry, 1991.
H. R. Roberts: Food Safety. Wiley, 1981.
B. C. Hobbs: Food Poisoning & Food Hygiene. Arnold, 1975.
J. Gilbert: Analysis & Food Contaminants. Elsevier, 1984.
J. P. Felix *et al.*: Toxic Substances in Crop Plants The Royal Society of Chemistry, 1991.
M. L. Rooney: Active Food Packaging. Chapman & Hall, 1995.

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

ÍNDICE DE MATERIAS

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 358
SAN RAFAEL - MENDOZA

Absorción intestinal de las monosas, 22
Acción Dinámica Específica, 20
Aceite de germen de maíz, 112
Aceite de oliva, 178
  proceso de obtención, 178
Aceite de orujo, 181
Aceite de salvado de arroz, 105
Aceite de semillas de uva, 291
Aceite esencial de naranja, 259, 260
Aceites de pescado, 390
Aceites esenciales de limón, pomelo, mandarina y lima, 268
Aceituna, 178
Acesulfame, 412
Acetato de isoamilo, 327
2-Acetilfurano, 338, 339
Acidez "volátil" del vino, 309, 312
Ácido acético, 427
Ácido 1-amino-ciclopropan-1-carboxílico, 331
Ácido ascórbico, 45, 92
Ácido benzoico, 427
Ácido cítrico, 234, 280, 318
Ácido citromálico, 310, 318
Ácido clorogénico, 337
Ácido dehidroascórbico, 47
Ácido dehidrolimonoico, 259
Ácido 1,3-dietil-tiobarbitúrico, 202
Ácido elaidico, 173
Ácido elágico, 320
Ácido fítico, 81, 312
Ácido fólico (folacina), 53, 246
Ácido galacturónico, 318
Ácido p-hidroxi-benzoico, 428
Ácido isocítrico, 318
Ácido limonoico, 258, 259
Ácido lipoico, 56
Ácido málico, 310, 318
Ácido múcico, 318
Ácido oleanólico, 279
Ácido pantoténico (vitamina B_5), 56
Ácido perbenzoico, 425
Ácido pipecólico, 331
Ácido pirúvico, 158
Ácido propiónico, 427
Ácido quínico, 318
Ácido retinoico, 57
Ácido shiquímico, 318
Ácido sórbico, 313, 428
Ácido succínico, 318
Ácido tartárico, 280
Ácido tetrahidrofólico (THFA), 53
Ácido tiobarbitúrico, 202
Ácido trioxiglutárico, 108
Ácido ursólico, 321
Ácidos de la uva, 280, 333
  de los cítricos, 234
  en las frutas, 317, 318
  fenólicos, 289
  grasos esenciales, 23, 171
  grasos, 165
  hidroxicinámicos, 319
  orgánicos de las hortalizas, 144
  orgánicos en hortalizas, 144
Acidulantes, 424
Actina, 366
Actividad amilásica de la harina, 90
Actividad respiratoria, 143
Aditivos; Clasificación, 410
Adulteraciones del zumo de naranja, 274
Aflatoxinas, 184
β-alanina, 373
Albedo, 230, 233
Alcachofas, 141
Alcohol iso-amílico, 308
Alfa-tocoferol, 430
Alfin, 180
Alimentos mínimamente tratados, 143
Alitame, 413
Almacenamiento post-recolección; cámaras con atmósfera controlada, 335
Almidón, 92, 112, 113, 124, 317, 333
Almidón en la panificación, 89
Almidón; Hidrólisis, 123
Alpechín, 179, 180
Alteraciones de los alimentos, 195, 247, 273, 336, 395
Alveógrafo, 91
Amilasas, 87, 94
  en la panificación, 87
Amilógrafo, 115
Amilogramas, 115
Amilopectina, 114
Amilosa, 114
Aminoácidos, 78, 291
Aminoácidos de la harina de trigo, 85
Aminoácidos detectados en zumos cítricos, 271
Aminoácidos en frutas, 331
Aminoácidos en hortalizas, 136, 145
Aminoácidos esenciales, 30
Aminoácidos limitantes, 31, 32

Análisis térmico diferencial, 176
Aneurina, 48
Anserina, 373, 391
Antiaglomerantes, 439
Antibióticos, 429
Antimicrobianos, 425
Antioxidantes, 204, 205, 430
Antioxidantes, mecanismo de acción, 431
Antioxidantes naturales, 205
Antioxidantes sintéticos, 206
Antioxidantes sinergistas, 432
Antocianinas, 321, 340
Antocianos, 254, 284
Antocianos en las hortalizas, 148
Antonianos y pH, 285
Antocianos; Valoración, 288
Antranilato de metilo (N-metil), 268
Aroma del vino, 312
Aromas, 333
  biosíntesis, 333
  componentes, 417
  del ajo, 158
  de la carne, 380
  de la cebolla, 158
  de las frutas, 326
  de las hortalizas, 153
  de naranja, 260
  de uva, 292, 301, 302, 303
  recuperación, 301
Aromatizantes, 415
Arroz, 95
Arroz; Composición de los productos de la elaboración, 97
Arroz; Harina de capa externa, 101
Arroz; Salvado, 103
Arroz; Subproductos de la elaboración, 103
Arsénico, 71
Ascórbico-oxidasa, 152
Aspartame, 412
Ateroesclerosis, 24
Atmósfera controlada, 144
Aurapteno, 265
Auxiliares para procesos en la industria de alimentos, 442
Avidina, 403
Axeroftol, 57
Azodicarbonamida, 93
Azúcares de la uva, 280, 332
Azúcares de la leche, 345
Azúcares de las frutas, 317, 332
Azúcares de los cítricos, 234
Azufre, 66

Bacterias acidófilas, 357
Balance elergético, 22
Balance proteico, 27
Bergaptol, 265
Beriberi, 44, 48, 49
Beta-caroteno, 57
Betanidina, 150
Beta-terpineno, 261
Biotina (vitamina H), 55
Bisulfitos, 313
Bitartrato potásico, 280, 309, 311
Bixina, 358
Blanqueadores, 425
BMR, 20
Bocio, 68
Bomba calorimétrica, 21
Borras, 181
Bromato potásico, 92
Butirato de etilo, 327
Butirato de isoamilo, 327

Cadaverina, 374, 396
Cadmio, 71
Calcemia, 64
Calciferol, 60
Calcio, 64
Calidad panadera de la harina de trigo, 90
Cambios post-mortem de la carne, 377
Canfeno, 263
Carbónico como conservador, 297
Cariofileno, 262
Carne, 366
Carne; Componentes nutritivos, 375
Carnes; Calidad, 377
Carnosina, 373
Carotenoides, 57, 58, 80, 148, 248, 253, 322, 323, 392
Carpelo; de cítricos, 230
Cáscara de los huevos, 402
Cascarilla de arroz, 107
Caseína, 348, 359
Catequinas, 289, 311, 319
Cebada, 124
Cebollas, 141
Cenizas; Análisis, 17
Ceras, 268, 270, 320
Cereales, 74, 75, 124
  carotenoides, 80

componentes, 76
estructura, 75
hidratos de carbono, 76
lípidos, 79
minerales, 80
producción mundial, 74
proteínas, 77
vitaminas, 80
Ceruloplasmina, 69
Cerveza, 125
Cianidina, 284
Ciclamato, 413
Ciclodextrinas, 124
p-Cimeno, 262
Cinc, 68
Cisteína, 93
Cisteín-sulfódixo, 159
Cítricos, 230
maduración, 234, 235
aromas, 259
colorantes, 246
composición, 229, 230, 231, 232
enzimas, 239, 240
especies, 230
flavedo, albedo, y semillas; Composición, 233, 234
flavonoides, 254, 256
grasas, 268
limonoides, 254
lípidos, 270
minerales, 272
nitrogenados, 270
partes del fruto, 230, 231
productos, 230, 234
vitaminas, 243, 245
Citronelal, 264
β-Citronelol, 263
Clara de huevo, 402
Clarificación de zumos de naranja, 241, 242
Clarificantes, 445
Climaterio respiratorio, 331
Clorofila, 146, 321
Clorofila en las hortalizas, 146
Clorofila; Degradación, 147, 333
Clorofilinas, 146, 147
Clorotetraciclina, 430
Co-A, 56
Cobalamina, 53
Cobalto, 70
Cobre, 69
Cocarboxilasa, 49
Coeficiente de digestibilidad, 28
Coeficiente de Eficacia (PER), 28
Coeficiente proteico, 33
Coenzima A, 57
Coenzimas, 44
Col, 142
Colagenasas, 375
Colagéno, 375
Colecalciferol, 60
Colesterol, 24
Color, 296
Color de la carne, 379
Colorantes de las frutas, 321
Colorantes de los cítricos, 246
Colorantes en hortalizas, 146
Colorantes de la uva, 283
Colorantes, 333, 421
Componentes nocivos, 160, 183, 201
Composición química del cuerpo humano, 16
Concentrado proteico de soja, 210
Conservadores, 426
Contracción muscular, 366, 369, 371
Copaeno, 262
CPS, 210
Creatina, 373, 391
Creatinina, 373, 391
Crémor tártaro, 280
Cromatografía gas-líquido acoplada a espectrógrafo de masas, 328
Cromo, 70
Cultivo sumergido, 213
Curado, 380
Curvas de crecimiento humano, 31
Curvas de dilatación, 176
Cutina, 320

Chalaza, 402
Chalconas hidrogenadas, 413

Damn, 63
Decadienoato de etilo, 327
γ-Decalactona (4 decanólido), 327
Decoloración de los aceites, 188
Decosahexenoico, 171
7-Dehidrocolesterol (colecalciferol), 60
Delfinidina, 284
Demanda biológica de oxígeno, 182
Derivación de los aminoácidos para la cromatografía gas-líquido, 271

Desgomado de los aceites, 188
Desodorización de los aceites, 189
Dextrinas, 123
Dietas recomendadas, 17
Digestibilidad, 29
Dimetil-ditioéter, 381
2,5-Dimetil-3-etil-pirazina, 381
Dimetiltioéter, 381
2,5-Dimetil-tritiol, 381
Distribución de los ácidos grasos en la glicerina, 168
DSDA, 300

Edulcorantes, 412
Eficacia de Retención Proteica (PER), 28
Eicosapentenoico, 171
Eijkman, 44, 48
β-Elemeno, 262
Elementos traza, 66
Elvehjem, 51
Emulgentes, 433
Endomisio, 366
Endurecimiento del pan, 94
Enfermedades carenciales, 44
Enranciamiento-Análisis, 202
Enranciamiento químico, 198
Enriquecimiento de la harina de trigo, 85
Enriquecimiendo del arroz. El sancochado, 101
Envejecimiento del vino, 310
Enzimas para la industria de alimentos, 442
Enzimas pectolíticos, 239
(–)Epicatequina, 319
Epimisio, 366
Ergosterol (ergocalciferol), 60
Eschenmosser, 53
Escorbuto, 45
Escualeno, 173, 182, 347
Esencia de naranja, 260, 264
Esencia desterpenada, 265
Espárragos, 142
Espesantes (hidrocoloides), 433
Estabilidad de las grasas, 204
Estaño, 70
Estearina, 219
Ésteres emulgentes, 435
Esteroles, 172-173
Esteviósido, 413
Estólidos, 321
Estaquiosa, 139
Etileno, 144
Eugenol, 327
Evans, 62
Exaltadores del sabor, 422
Extensiómetro, 92
Extracción de aceites, 185
Extracción con disolventes, 186
Extracción supercrítica, 415
Extracto libre de N; Análisis, 19

Factor de protección, 205
Factor PP, 51
FADN, 49
Farinógrafo, 90
Farneseno, 262
α-Felandreno, 262
Fenil-2, 3-epoxibutenoato de etilo, 328
Feniletilamina, 312, 359
Fenoxiacetato de alilo, 328
Feofitina, 146
Fermentación alcohólica, 307
Fermentación del mosto de uva, 307
Fermentación láctica, 142
Fermentación maloláctica, 310
Ferritina, 67
Feruloilputrescina, 271
Fibra, 23, 142
Fibra cruda; Análisis, 19
Fibra muscular, 366
Fibrómetro, 142
Filamento delgado, 369
Filamento grueso, 369
Fitasas, 81
Fitina, 81
Fitohemaglutininas, 145
Fitoquinona, 63
Flavedo, 230, 233
Flavin-adenin-diucleótido (FADN), 49
Flavin-monucleótido (FMN), 49
Flavonoides, 254, 256, 257, 319
Flavonoles, 288
Flúor, 67
Fluorapatito, 67
FMN, 49
Folacina, 53
2-Formil-tiofeno, 381
Fosfatasas, 355
Fosfato de fenilo, 355
Fosfolipasas, 195
Fosfolípidos, 170
Fósforo, 65
Fosfovitina, 404

Fritura, 204
Fructosa, 22
Frutas, 316
Frutas; Alteración, 336
Frutas; Componentes, 316
Frutas nitrógeno, 329
Frutas; Respiración, 331
Fuerza de las harinas de trigo, 87, 90, 92
Furfural, 108

Galactosa, 23
Galactosil-sorbitol (lactilol), 363
(+) Galocatequina, 319
Gasificantes de masa, 446
Gasificantes químicos, 94
Gelatina, 375
Gelatinización, 114
Gelificación, 115, 244
Gelificación de zumos de naranja, 238, 241
Gelificantes, 433
Geranial, 263, 327
Geraniol, 263
Germen de trigo, 82, 83
Germinación, 127
Glicéridos, 168
Glicirricina, 415
Glucógeno, 22
Glucosa, 123
Glucosa-imina, 338
Glucosa-isomerasa, 124
Gluten, 86, 90
Gosipol, 183
Grado de alcohol, 308
Grado de extracción, 82
Grados Brix, 235
Grasas; Análisis, 18, 23, 268
  de la leche, 346
  de la carne, 376
  de las hortalizas, 145
  de naranjas, 268
  del pescado, 389
  para la pastelería y panadería (shortenings), 220
  plásticas, 218
  alteraciones enzimáticas, 195
  aromas, 203
  composición, 163, 165
  constantes fisicoquímicas, 174
  decoloración, 186, 188
  desgomado, 185, 188
  desodorización, 185, 189
  estabilidad a la oxidación, 204, 205
  extracción, 185
  factor de protección de los antioxidantes, 205
  hibernación, 192
  hidrogenación, 193
  hidrólisis, 195
  índices fisicoquímicos de las grasas, 174
  insaturación, 164
  neutralización, 187
  oxidación, 192, 195
  polimerización térmica, 204
  procesos industriales, 182
  puntos de fusión, 168, 174
  reesterificación, 192
  toxicidad de sus peróxidos, 201
  transesterificación, 192
  valor nutritivo, 169
Guisantes, 137

Harina de arroz, 101
Harina de trigo, 82, 83, 85
Haworth y Kaner, 44
HDL, 25
HDLP, 24
Hemaglutininas, 184
Hemicelulosa, 77
Hemicelulosas de la harina de trigo, 89, 90
Hemosiderina, 67
Hexanal, 146
Hexano, 186
E-2-Hexenal, 327
Hibernación de los aceites, 192
Hidratos de carbono, 76, 89
Hidratos de carbono en las hortalizas, 137
Hidrogenación de los aceites, 193
Hidrolizados enzimáticos de proteínas de pescado, 397
p-Hidroxibenzoico; Ésteres, 428
Hidroxiapatito, 64
4-Hidroximetil-prolina, 331
5-Hidroximetilfurfural, 339
Hidroxiprolina, 375
Hierro, 66
Histamina, 160, 359, 374, 396
Histidina, 374
Hodgkin, 53
Hollejo, 278
Homoserina, 331
Hopkins, 44
Hortalizas, 132

Hortalizas; Composición, 134
  ácidos orgánicos en hortalizas, 144
  proteínas en hortalizas, 145
Hortalizas, componentes nocivos,
Huevo; Componentes, 402
Huevos, 402
  calidad, 406
  derivados, 406
  productos industriales, 406
  propiedades funcionales, 406
  valor nutritivo, 404
Humectantes, 438
Humedad; Análisis, 17

IAAE, 34
IMP, 396
Índice de acetilo, 177
Índice de acidez, 177
Índice de aldehído, 266
Índice de aminoácidos esenciales, 34
Índice de escualeno, 182
Índice de iodo, 167
Índice de madurez, 235, 281
Índice de metoxilo, 244
Índice de refracción, 177
Índice de Reichert-Meissl, 177
Índice de saponificación, 177
Índices fisicoquímicos de las grasas, 174
Inhibidores de proteasas, 145, 183
Inhibilidores de tripsina, 183
Inosina, 396
Insaponificables, 181
Intolerancia al gluten, 79
Iodo, 68
Isatina, 331
Isomalt, 439
Isotiocianatos, 159, 160

Karrer, 57
Kwashiorkor, 27

Lactilol, 363
Latoflavina, 49
Lactona del ácido glucónico, 94
Lactosa, 23, 345, 362
Lanosterol, 347
Lantionina, 429
LDL, 25
LDLP, 24
Lectinas, 145, 184
Leche, 344
  condensada, 356
  en polvo, 356
  esterilizada, 355
  homogeneizada, 356
  pasterizada, 355
  componentes, 344
  minerales, 353
  productos lácteos, 354
Leches evaporadas, 356
Legumbres secas, 138
Legumbres, 137
Leucoantocianidinas, 289, 321, 322
Leucoantocianos, 148
Levaduras químicas, 446
Likens-Nickerson, 328
Limetina, 265
Limoneno, 261, 265
Limonina, 258
Limonoides, 254
Linanol, 263
Lipasas, 103, 145, 195
Lípidos, 79, 88, 270
Lípidos de la harina de trigo, 88
Lípidos de la leche, 346
Lípidos de la uva, 291
Lípidos de las frutas, 320
Lipovitelenina, 404
Lipovitelina, 404
Lipoxidasas, 196
Lipoxigenasas, 145
Lisina, 35
Lisozima, 403
Livetina, 404
Lúpulo, 126

Maduración, 235, 332, 337
Maduración de la carne, 377
Maduración de guisantes, 137
Magnesio, 65
Maíz; Productos de la molturación, 110
Malteado, 125, 127
Maltol, 338, 339
Manganeso, 69
Manitol, 439
Manteca de cerdo, 219, 220, 221
Mantequilla; Alteraciones, 222, 224
Marasmo, 27
Maturómetros, 137
McCollum, 60

Mejorantes de harinas de trigo, 87, 92
Mejorantes de la estructura del pan, 440
Mejorantes de la textura de alimentos, 433
Melanina, 337
Melanoides, 319, 337
Melazas de cítricos, 234
Membrana haptógena, 180
Menoquinona, 63
Mentol, 415
Metabolismo basal, 20
Metabolismo de las frutas después de la recolección, 330
2-Metil-butirato de etilo, 327
2-Metil-3-furantiol, 381
4-Metil-prolina, 331
Metional, 381
Método de incubación en estufa, 205
Método de la bomba de O_2, 205
Método del oxígeno activo, 204
Micotoxinas, 184
Microelementos, 66
Minerales, 64, 80, 393
Minerales de la carne, 377
Minerales del pescado, 393
Minerales de los zumos de limones, 272
Minerales de zumos de naranjas, 272
Minerales de la uva, 283
Minerales en las hortalizas, 152
Minerales en los cítricos, 272
Minerales en la leche, 353
Minerales minoritarios (oligoelementos, microelementos, elementos traza), 66
Miocomos, 394
Miofibrillas, 366
Mioglobina, 371
Miosina, 366
Miotomos, 394
Mirceno, 263-327
Miscela, 186
Molibdeno, 69
Molienda del arroz, 97
Molturación del trigo, 82
Monelinas, 415
Mosto, 278, 279
Mosto oleoso, 180
Músculo esquelético; Estructura, 336

N básico volátil, 373
NADH, 51
NADPH, 51
Naranjas; Criterio de calidad, 235
Naringina, 413
Nata, 222
Necesidades calóricas, 19, 26
Necesidades de proteínas, 26
NPR, 28
Neohesperidina, 413
Neral, 263
Nerol, 263
Neutralización de aceites, 187
Niacina (Nicotinamida, factor PP), 51
Nicotinamida, 51
Níquel, 70
Nisina, 429
Nitratos, 429
Nitritos, 429
Nitrógeno total básico volátil, 396
N-Metilantranilato de metilo, 268
N-Metil-tiramina, 271
Nomilina, 259
Nootkatona, 264, 268
Nor-adrenalina, 313
NPU, 29
NTBV, 397

Obacunona, 259
δ-Octalactona, 327
E-3-Octenoato de etilo, 327
Octopamina, 271
Oleaginosas, 164
Oleaginosas; Proteínas, 207
Oleo, 219
Olestra, 221
Oligoelementos, 66
Olores verdes, 158
Ornitina, 374
Orujo, 180
Ovomucoide, 403
Oxidación de los lípidos, 146
Óxido de trimetilamina, 391-395
Oxitetraciclina, 430

Pan de centeno, 128
Panificación, 85
Parabenes, 428
Pardeamiento enzimático, 336
Pardeamiento no enzimático, 337
PAS, 210
Pasterización, 297
Patata, 139, 147

Pauling, 47
Pauta de referencia de aminoácidos, 32
Pectato cálcico, 152
Pectinas, 138, 139, 317, 322
Pectina; Análisis, 238
Pectinas de frutas, 332
Pectinas de la uva, 282
Pectinas de naranja, 237
Pectinas; Obtención y aplicaciones, 243, 244
Pectinesterasas, 239, 240, 241, 242, 243
Pectinliasa, 239
Pelargonidina, 284
Pella, 219
Pepino, 142
Péptidos y aminoácidos de la carne, 373
PER, 28
Pérdidas obligadas de N, 27
Perillaldehído, 264
Perimisio, 366
Peroxidasas, 104, 196
Peróxido de benzoilo, 425
Peróxidos, 201
Persulfato amónico, 92
Pescado, 386
componentes, 388, 391
degradación del ATP, 396
derivados comerciales, 386, 397
textura, 394
volátiles reductores, 397
"Picado" del vino, 312
Piensos de naranja, 232, 234-271
Pimaricina, 430
α-Pineno, 263
Pirazina, 159, 340
Piridoxal, 52
Piridoxamina, 52
Piridoxina, 52
Pirocarbonato de dietilo, 313-429
Plomo, 71
Poliamida, 445
Polifenoloxidasa, 337
Poligalacturonasas, 239
Polisacáridos en las frutas, 316
Polivinilpirrolidona, 312, 445
Potasio, 65
Productos cárnicos, 380
Productos lácteos, 354
Propionato cálcico, 427
Prostaglandinas, 174
Proteínas; Análisis, 18, 25, 77
aisladas de soja, 210
concentrado proteico de soja, 210
de arroz, 98
de bacterias, hongos y algas, 217
de la carne, 375
de la clara de huevo, 403
de la harina de trigo, 86
de hortalizas, 145
de huevo, 403
de leche, 348
de levadura, 213
de maíz, 110
microbianas, 213
en naranja, 271
de pescados, 388-397
de salvado de arroz, 105
de semillas oleaginosas, 209
de soja, valor nutritivo, 209, 211
de suero de la leche, 360
de uva, 291
totales de leche, 362
vegetales hidrolizadas, 211
Provitamina A, 57, 322
Pteridina, 49
Putrescina, 374, 396
PVH, 210

Quesos, 357
Quiebra oxidásica, 291
Quiebras metálicas, 291
Quilomicrones, 24
Quitina, 392
Quitosana, 392

Rafinosa, 139
Randomización, 221
Raquitismo, 60
Raspa, 278
RDA, 17, 45, 47
Reacción de Amadori, 338
Reacción de Maillard, 337
Reacción de Strecker, 340
Recambio ("turnover"), 25
Recomended Dietary Allowances, 17
Reductonas, 338
Reesterificación, 192
Refinación de los aceites, 186
Reichstein, T., 44
Renina, 358
Residuo insaponificable, 170

Respiración, 331
Respiración celular, 143
Retención Proteica Neta (NPR), 28
Retículo sarcoplasmático, 366
11-cis-Retinal, 58
Retinol, 57
Reversión del aroma, 203
Riboflavina, 49
Rigidez cadavérica, 377
Rigor mortis, 377, 378

Sabineno, 262
Saborizantes, 415, 421
Sacarificación, 128
Sacarina, 412
Sales en la leche, 353
Salvado de arroz, 103, 105
Salvado de trigo, 82, 83
Sancochado, 101
Sarcolema, 366
Sarcoplasma, 366, 371, 373
Sebo en rama, 219
Sebos, 219
Secuestradores de iones metálicos, 432
Selenio, 71
Semillas, 234, 279
Semillas de cítricos, 234, 268
Semillas de naranja, 271
Semillas oleaginosas, 182, 183
  composición, 183
  tóxicos de las oleaginosas, 183
Senescencia de los tejidos vegetales, 143
Serotonina, 160
Shortenings, 220
Silicio, 70
Simpatol (sinefrina), 271
α-Sinensal, 262
β-Sinensal, 262
Sinergistas, 206
β-Sitosterol, 265, 347
Solanina, 147
Sólidos insolubles en alcohol (SIA), 138
Sólidos solubles del zumo de los cítricos, 234
Sorbitol, 439
SRV, 396
Strepp, 57
Subproductos de las industrias lácteas, 359
Sucralosa, 413
Sulfitación, 299, 300
Sulfuroso en zumo de uva, 284, 299
Sulfuroso, 313, 426
Szent-Gyorgyi, 44, 46

Talina, 415
Tanato de gelatina, 312
Taninos condensados, 320
Taninos, 288, 296, 320
Taumatinas, 415
Taurina, 391
Tejido adiposo, 22
Tejido conjuntivo del músculo, 374
Temperatura de formación de humos, 177
Tenderómetros, 137
Terpineno, 261
Terpineol, 263
Terpinoleno, 261
Test de Swift, 204
Test de ureasa, 184
Test de tiobarbitúrico, 203
THFA, 53
Tiamina, 48
Tiobarbitúrico, 202
5-Tiometil-furfural, 381
Tiramina, 160, 271, 313
Tiroxina, 68
Título de una grasa, 176
TMAO, 391, 395
α-Tocoferol, 62, 265, 430
Tocoferoles (vitamina E), 62, 171, 205
Tomate, 139
Tóxicos de las oleaginosas, 183
Transesterificación dirigida, 222
Transesterificación de las grasas, 192, 221
Transferrina, 67
Transposición de Amadori, 338
Trigo; Productos de la molturación, 82
2,4,5-Trimetil-3-oxazolina, 381
2,4,5-Trimetil-3-tiazolina, 381
Trimetilamina, 395
Triptamina, 160
Triptófano, 51
Trojes, 178
Tropomiosina, 369
Troponina, 369
Turtó, 186
α-tuyeno, 262

UHT, 45
Unileverina, 415
Uperización, 45

Ureasa, 183
Utilización proteica neta (NPU), 29
Uva, 278
  ácidos, 280
  antocianos de híbridos, 286
  azúcares, 280
  componentes, 278
  flavonoides, 288
  grano de madurez, 279
  lípidos, 291
  nitrógeno, 291
  semillas, 279
  taminos, 288

Valenceno, 263
Valor biológico (BV), 28, 29, 30
Valor calórico, 20
Vanadio, 70
Verbascosa, 140
Vid, 278
Vida media de las proteínas corporales, 26
Vinagre, 312
Vino, 306
  alteraciones, 311
  clarificación, 312
  conservadores, 313
Vitamina A (retinol, retinal, ácido retinoico, axeroftol), 57, 253
Vitamina B_1 (Tiamina, Aneurina), 48
Vitamina B_{12} (Cobalamina), 53
Vitamina B_2 (Riboflavina, lactoflavina), 49
Vitamina B_5, 56
Vitamina B_6 (piridoxina, piridoxal, piridoxamina), 52
Vitamina C, 45, 245, 333
Vitamina C; Papel metabólico, 47
Vitamina C; Valoración, 48
Vitamina D (calciferol), 60
Vitamina E (tocoferol), 62
Vitamina H, 55
Vitamina K (fitoquinona, menoquinona), 63
Vitaminas, 44, 80, 245, 246, 341, 393
  de la carne, 376
  de las frutas, 325
  del pescado, 393
  en la leche, 353
  en la uva, 282
  en las hortalizas, 151
  estabilidad, 45
  hidrosolubles, 45
  liposolubles, 56
VLDLP, 24

Woodward, 53

Xilitol, 108, 439
Xilosa, 108

Yema de huevo, 403
Yogur, 357

Zumos cítricos, 231
  componentes, 229, 230, 231, 233
  pasterización, 240
  proceso de fabricación, 229, 231, 232
Zumo de uva, 279
  color, 296
  proceso de fabricación, 294
  taninos, 296
  quiebras, 291
Zumo de naranja; Color, 246, 248
Zumos de naranja; Alteraciones y adulteraciones, 241, 273, 274, 275
  clarificación, 241
  gelificación, 241

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS APLICADAS A LA INDUSTRIA
AV. SAN MARTIN 258
SAN RAFAEL - MEN. CZA